

**Elektronische Struktur und physikalische  
Eigenschaften der Eisennitride und einiger  
Nitride des Si, Ge und Sn**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Dortmund

vorgelegt von

**Mark Sifkovits**

Oktober 1999

Vom Fachbereich Physik der Universität Dortmund als Dissertation angenommen.

Datum der mündlichen Prüfung : 26. November 1999

Sprecher des Fachbereichs Physik und  
Vorsitzender des Promotionsausschusses : Prof. Dr. P. Buchholz  
Erster Gutachter : Prof. Dr. W. Weber  
Zweiter Gutachter : Priv. Doz. Dr. W. Wenzel  
Vertreter der promovierten  
wissenschaftlichen Mitarbeiter : Dr. M. Fiebig

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Magnetismus und N-Dynamik in den Eisennitriden</b>	<b>15</b>
2.1	Zum Phasendiagramm . . . . .	15
2.2	Bindung und Magnetismus in stöchiometrischen Eisennitriden	23
2.3	DFT-Rechnungen zum FeN . . . . .	43
2.3.1	Phasendiagramm des FeN . . . . .	44
2.3.2	Die elektronische Struktur des FeN(ZnS) . . . . .	45
2.4	Zum Grundzustand des $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N . . . . .	48
2.5	Untersuchungen zum Ferromagnetismus in der $\epsilon$ -Phase . . . . .	52
2.5.1	Das berechnete Zellmoment unter N-Beladung . . . . .	56
2.5.2	Vergleich mit experimentellen Daten . . . . .	58
2.6	N-Diffusion in $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N und $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	61
2.6.1	Theoretische Beschreibung von Diffusionsprozessen . . . . .	61
2.6.2	N-Diffusion in ferromagnetischem $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N . . . . .	64
2.6.3	N-Diffusion in ferromagnetischem $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	74
2.6.4	N-Diffusion in paramagnetischem $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N und $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	85
<b>3</b>	<b>Verbindungen des Typs A<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, A ∈ {Si, Ge, Sn}</b>	<b>89</b>
3.1	Einleitung . . . . .	89
3.2	Die chemische Bindung im $\beta$ -A <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	94
3.3	Die chemische Bindung im $c$ -A <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	104
3.4	Diskussion der Phasendiagramme . . . . .	109
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Die Methode von Bader</b>	<b>119</b>
<b>B</b>	<b>Strukturparameter der stöchiometrischen Eisennitride</b>	<b>121</b>
<b>C</b>	<b>Verwendete Pseudopotentiale</b>	<b>123</b>

D Abkürzungen und Umrechnungsfaktoren
---------------------------------------

125
-----

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Phasendiagramm der Eisennitride . . . . .	16
2.2	Kristallstruktur des $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N . . . . .	17
2.3	Kristallstruktur des $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	18
2.4	Orthorhombische Einheitszelle des $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N . . . . .	18
2.5	Phasenübergang vom $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N zum $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N . . . . .	20
2.6	Zustandsdichte des $\gamma$ -Fe . . . . .	26
2.7	Spindichte des $\gamma$ -Fe . . . . .	27
2.8	Zustandsdichte des $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N . . . . .	29
2.9	Ladungsdichte des $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N (pd-Bereich) . . . . .	31
2.10	Ladungsdichte des $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N (dd-Bereich) . . . . .	32
2.11	Spindichte des $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N . . . . .	33
2.12	Zustandsdichte des $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	35
2.13	Spindichte des $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	36
2.14	Zustandsdichte des $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N . . . . .	38
2.15	Spindichte des $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N . . . . .	39
2.16	Zustandsdichte von FeN(NaCl) . . . . .	40
2.17	Spindichte von FeN(NaCl) . . . . .	42
2.18	Phasendiagramm des FeN . . . . .	44
2.19	Zustandsdichte des FeN(ZnS) . . . . .	47
2.20	E(V)-Kurve des $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N (LDA) . . . . .	50
2.21	E(V)-Kurve des $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N (GGA) . . . . .	51
2.22	N-Positionen und Oktaederlücken in P312 . . . . .	55
2.23	Konzentrationsabhängigkeit des Zellmomentes in der $\epsilon$ -Phase . . . . .	57
2.24	Partielle Zustandsdichten des Fe <sub>3</sub> N <sub>1,25</sub> . . . . .	58
2.25	Zum Diffusionsprozeß . . . . .	62
2.26	Diffusionspfade im $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N . . . . .	65
2.27	Gesamtenergieverlauf bei Diffusion durch die Oktaederkante des $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N . . . . .	67
2.28	Partielle Zustandsdichte Sattelpunktskonfiguration $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N . . . . .	68
2.29	Gesamtenergieverlauf bei Diffusion über Tetraederlücke des $\gamma$ - Fe <sub>4</sub> N . . . . .	69

2.30	Ladungsdichte Diffusionsendpunkt $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N . . . . .	72
2.31	Zustandsdichte Diffusionsendpunkt $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N . . . . .	73
2.32	Diffusionspfade im $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	75
2.33	Diffusionspfade(2) im $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	75
2.34	Energiebarriere in $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N für Diffusionspfad über die Kante . . . . .	77
2.35	Energiebarriere des Pfades über Tetraederlücke im $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	78
2.36	Zustandsdichte Tetraederlücke in $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	79
2.37	Energiebarriere beim Wechsel der ab-Ebene in $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	80
2.38	Zustandsdichte bei Ebenenwechsel in $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N . . . . .	81
2.39	Experimentelle Diffusionskonstante des N in $\alpha$ -Fe . . . . .	82
2.40	Gesamtenergien paramagnetischer $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N-Konfigurationen . . . . .	86
3.1	Abbildung der Phenakitstruktur . . . . .	90
3.2	Abbildung der Spinellstruktur . . . . .	90
3.3	Zustandsdichte des $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	95
3.4	Zustandsdichte des $\beta$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	96
3.5	Zustandsdichte des $\beta$ -Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	97
3.6	Ladungsdichte in der ab-Ebene des $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	100
3.7	Differenzladungsdichte in der ab-Ebene des $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	102
3.8	Differenzladungsdichte des $\beta$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> in der ab-Ebene . . . . .	103
3.9	Differenzladungsdichte in der ab-Ebene des $\beta$ -Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	103
3.10	Totale und partielle Zustandsdichte des c-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	106
3.11	Totale und partielle Zustandsdichte des c-Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	107
3.12	Totale und partielle Zustandsdichte des c-Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	108
3.13	Phasendiagramm von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	109
3.14	Phasendiagramm von Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	110
3.15	Phasendiagramm des Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	111
3.16	Differenzladungsdichte in einer Tetraederlücke des c-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	112
3.17	Differenzladungsdichte in einer Tetraederlücke des c-Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	112
3.18	Differenzladungsdichte in einer Tetraederlücke des c-Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	113
3.19	Differenzladungsdichte in einer Oktaederlücke von c-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	113
3.20	Differenzladungsdichte in einer Oktaederlücke des c-Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	114
3.21	Differenzladungsdichte in einer Oktaederlücke des c-Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	114

# Tabellenverzeichnis

2.1	Hyperfeinfelder Eisennitride . . . . .	28
2.2	Baderladungen Eisennitride . . . . .	32
2.3	Muffin-Tin Momente in den Eisennitride . . . . .	34
2.4	Vergleich Grundzustandseigenschaften FeN(NaCl) . . . . .	45
2.5	Kondensationsenergien unter Verwendung von LDA und GGA	52
2.6	Berechnete und gemessene Hyperfeinfelder im Fe <sub>3</sub> N <sub>1.25</sub> . . . . .	60
2.7	Diffusionskonstanten von N bei T=843 K . . . . .	83
2.8	Energieanteile der paramagnetischen Cluster . . . . .	87
3.1	Berechnete und experimentelle Zellvolumina A <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	91
3.2	Berechnete Bandlücken und Kompressionsmoduli A <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	92
3.3	Verwendete Muffin-Tin-Radien A <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , A ∈ {Si, Ge, Sn} . . . . .	93
3.4	Baderladungen A <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , A ∈ {Si, Ge, Sn} . . . . .	98
3.5	Ladungsdichte am Kernort A <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , A ∈ {Si, Ge, Sn} . . . . .	99





# Kapitel 1

## Einleitung

Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Festkörpern ist schon immer ein zentrales Anliegen der Physik gewesen. Erst die Formulierung der Quantenmechanik erlaubte ein über phänomenologische Ansätze hinausgehendes, prinzipiell mikroskopisches Verständnis dieser Eigenschaften. Die hohe Komplexität des quantenmechanischen Vielteilchenproblems beschränkte die theoretischen Untersuchungen zunächst jedoch auf Modellsysteme. Ein erster Schritt zur Lösung des Vielteilchenproblems ist die Born-Oppenheimer-Näherung, die in niedrigster Ordnung die Bewegungsgleichungen in einen Satz für die atomaren und einen Satz für die elektronischen Freiheitsgrade separiert[1]. Während die atomaren Freiheitsgrade im allgemeinen gut durch klassische Bewegungsgleichungen beschrieben werden können, ist eine quantenmechanische Beschreibung der elektronischen Freiheitsgrade unerlässlich, es bleibt also ein quantenmechanisches Vielteilchenproblem zu lösen.

Ein möglicher Ansatz sind die sehr genauen quantenchemischen Verfahren, die aber aufgrund ihrer hohen Komplexität sehr ungünstig mit der Systemgröße skalieren und daher nur die Untersuchung kleiner Moleküle erlauben[2]. Mit der Formulierung der Dichtefunktionaltheorie(DFT) durch Hohenberg, Kohn und Sham wurde ein zweiter Weg zur Berechnung der Grundzustandseigenschaften von Festkörpern aufgezeigt, der einen deutlich geringeren Rechenaufwand erfordert. Im Zentrum dieser Theorie steht die Aussage, daß die Grundzustandseigenschaften nur von der Ladungsdichte des Grundzustandes abhängen, die explizite Kenntnis der Wellenfunktion ist also nicht erforderlich[3]. Die Grundzustandsladungsdichte läßt sich durch die Lösung eines Extremalproblems bestimmen. Kohn und Sham gelang es, die Lösung des Extremalproblems auf die selbstkonsistente Lösung der Bewegungsgleichungen eines Systems nicht-wechselwirkender Teilchen in einem effektiven Potential zurückzuführen [4].

Dieses Verfahren erlaubt nicht nur die Berechnung von Größen wie der Ladungsdichte oder dem magnetischen Moment der Einheitszelle sondern auch die Bestimmung der Kräfte auf einzelne Atomrümpfe, so daß molekuldynamische Simulationen möglich werden, die die interatomaren Kräfte auf quantenmechanischer Ebene berücksichtigen[5]. Damit steht ein theoretisches Werkzeug zur Verfügung, mit dem die experimentellen Untersuchungen ergänzt werden können. Darüber hinaus lassen sich phänomenologische Konzepte (wie z.B. das der chemischen Bindung) präziser formulieren, die dann die Brücke vom mikroskopischen zum makroskopischen Verständnis schlagen können.

In der vorliegenden Arbeit wird dieses theoretische Werkzeug auf zwei technologisch wichtige Klassen von Stickstoffverbindungen angewendet, die im Rahmen des DFG-Schwerpunktes 'Nitridobrücken' auch von experimenteller Seite in Hinblick auf die Funktion des Stickstoffs untersucht werden:

Die *Eisennitride* sind zumeist ferromagnetische Metalle mit einem komplexen Phasendiagramm, wie es charakteristisch für viele Übergangsmetallnitride ist[6]. Trotz intensiver Untersuchungen in den vergangenen 70 Jahren bleiben noch viele Fragen aufgrund präparativer Schwierigkeiten offen. Einige dieser Fragestellungen werden im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht. Diese Herangehensweise bietet den Vorteil, daß aufgrund der wohldefinierten Zusammensetzungen und Geometrien Einzelaspekte der Verbindungen isoliert und analysiert werden können. So gelingt es, ein Bindungsmodell für die stöchiometrischen Eisennitride zu entwickeln, das die charakteristische Abhängigkeit des magnetischen Moments der Fe-Atome von ihrer N-Umgebung auf den Bindungsmechanismus zurückführt. Mit diesem Bindungsmodell kann auch der Ferromagnetismus in einem großen Teil der  $\epsilon$ -Phase beschrieben werden. Es zeigen sich jedoch Probleme bei der Verwendung der derzeit verfügbaren Austausch- und Korrelationsfunktionale. Für die Diffusion des Stickstoffs in den Eisennitriden konnten die Diffusionspfade isoliert werden und es gelang, Aktivierungsenergien für die N-Diffusion zu berechnen.

Bei den *Verbindungen des Typs*  $A_3N_4$ , A aus der vierten Hauptgruppe, handelt es sich dagegen um nichtmagnetische Halbleiter, die als Hochleistungskeramiken zum Einsatz kommen. Während sowohl das  $Si_3N_4$  als auch das  $Ge_3N_4$  in der Phenakitstruktur vorliegen, kristallisiert das  $Sn_3N_4$  überraschenderweise in der Spinellstruktur. Der Bindungscharakter dieser Nitride wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht. Auf dieser Basis kann die Stabilität der Spinellstruktur für das  $Sn_3N_4$  durch das Anwachsen des ionogenen und die Abnahme des kovalenten Bindungsanteils bei zunehmender Ordnungszahl des Kations erklärt werden.

Diese Arbeit gliedert sich dementsprechend in 2 Hauptteile :

Der erste Teil umfaßt die Untersuchungen zu den Eisennitriden. Nach einer kurzen Diskussion des Phasendiagrammes wird in Kapitel 2.2 das Bindungsmodell formuliert. Ausgehend von diesem Modell werden in den folgenden Abschnitten verschiedene Fragestellungen bezüglich der Grundzustandseigenschaften des FeN, des  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N und der  $\epsilon$ -Phase untersucht. Den Abschluß bildet die ausführliche Analyse der N-Diffusion in Kapitel 2.6.

Im zweiten Hauptteil wird aufgezeigt, wie die graduelle Veränderung des Bindungscharakters vom Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> über das Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zum Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zu einem Wechsel der Grundzustandsstruktur führt. Nach einer Einführung wird dazu in Kapitel 3 der Typus der chemischen Bindung in der Phenakitstruktur mit dem in der Spinellstruktur verglichen. Von diesen Ergebnissen ausgehend erfolgt eine abschließende Diskussion der Phasendiagramme.

## Zu den verwendeten Methoden

Auf eine detaillierte Darstellung der verwendeten Methoden wurde verzichtet, da es eine ganze Reihe ausgezeichneter Bücher und Übersichtsartikel zur Anwendung der DFT gibt. Alle Rechnungen in dieser Arbeit wurden entweder mit dem hochgenauen LAPW-Paket WIEN97[7] oder mit dem Pseudopotentialcode VASP[8] durchgeführt. Die verwendeten, ultraweichen Pseudopotentiale (USPP) wurden von der Gruppe von Prof. Hafner entwickelt und bezüglich ihrer Übertragbarkeit getestet. Die physikalischen Methoden, die diesen Programmpaketen zugrundeliegen, werden umfassend in dem Buch 'Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method' von D. Singh dargestellt. Einen Überblick über die numerischen Verfahren zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen gibt ein Artikel von G. Kresse und J. Furthmüller, den beiden Autoren des VASP-Paketes[9]. Die Analyse der chemischen Bindung in Festkörpern auf der Basis von Bandstrukturechnungen ist in unzähligen Artikeln beschrieben worden, mir persönlich haben [10] und [11] den Einstieg in diese Verfahren erleichtert.

Um die Verständlichkeit der Argumentation zu erhöhen, wird im Folgenden eine kurze Übersicht über den Ablauf von Gesamtenergierechnungen gegeben. Mit derselben Zielsetzung werden zu Beginn von Kapitel 2.6 die theoretischen Verfahren dargestellt, mit denen der Diffusionsprozeß des Stickstoffs in dieser Arbeit beschrieben wird.

Die zentralen Größen in der DFT sind die Spindichten  $n_\sigma(\vec{r})$ , ( $\sigma \in \{-1, 1\}$ ), wobei  $\sigma$  die Quantenzahl des Elektronenspins relativ zu einer globalen Quantisierungsachse repräsentiert. Nach dem Ansatz von Kohn und Sham han-

delt es sich dabei um die Spindichten wechselwirkungsfreier Teilchen, die die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\{T + V_{eK}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc,\sigma}(\vec{r})\} \Phi_{i\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{i\sigma} \Phi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (1.1)$$

selbstkonsistent erfüllen. Die Kohn-Sham-Gleichungen haben die Form von Ein-Teilchen-Schrödingergleichungen mit einem effektiven Potential, das sich aus der Elektron-Kern-Wechselwirkung  $V_{eK}$ , dem Hartree-Potential der Elektronen  $V_H$  und dem Austausch- und Korrelationspotential  $V_{xc,\sigma}$  zusammensetzt. Nur das Austausch- und Korrelationspotential

$$V_{xc,\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})} \quad (1.2)$$

ist spinabhängig. Das eigentliche Problem der DFT ist die Bestimmung eines Ausdrucks für das Austausch- und Korrelationsfunktional  $E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ , dessen exakte Form nicht bekannt ist. Der weitverbreiteste Ansatz ist die Lokale-Dichte-Näherung (LDA), bei der ein lokales Funktional verwendet wird. Als Beitrag zur Austausch- und Korrelationsenergie am Ort  $\vec{r}$  wird in dieser Näherung die Austausch- und Korrelationsenergie eines homogenen Elektronengases mit den Spindichten, wie sie am Ort  $\vec{r}$  vorliegen, angesetzt. Die LDA hat sich in den vergangenen Jahren als außerordentlich erfolgreicher Ansatz für Festkörper herausgestellt, auch wenn Oberflächen oder magnetische Isolatoren sehr schlecht beschrieben werden[12, 13]. Eine systematische Verbesserung über die LDA hinaus ist die Generalized Gradient Approximation (GGA)[14, 15]. Das Austausch- und Korrelationsfunktional wird hier als Funktional der Spindichten und der Gradienten der Spindichten angesetzt. Bei bekanntem  $E_{xc}$  verbleibt das Eigenwertproblem der Kohn-Sham-Gleichungen zu lösen. Dazu werden die Kohn-Sham-Eigenfunktionen in einer Basis entwickelt, die entweder möglichst gut an die Symmetrie des Problems angepaßt ist oder rechnerische Vorteile bietet.

Ein gut angepaßter Basissatz sind die LAPW-Eigenfunktionen, die folgendermaßen aufgebaut sind[16]. Das Kristallvolumen wird in zwei Bereiche unterteilt. Der erste dieser Bereiche besteht aus nichtüberlappenden Kugeln um jeden Atomplatz, deren Radius der sogenannten Muffin-Tin-Radius  $R_{MT}$  ist. Innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln werden die Kohn-Sham-Eigenfunktionen nach Kugelflächenfunktionen entwickelt, so daß die geringe Winkelabhängigkeit und die starke radiale Variation des Potentials effektiv beschrieben werden kann. Außerhalb des Kugelvolumens ist die Winkelabhängigkeit des Potentials größer als die Abhängigkeit vom Radialanteil und es wird eine Entwicklung in ebene Wellen vorgenommen. Die stetige Differenzierbarkeit der Eigenfunktionen auf der Oberfläche der Muffin-Tin-Kugeln wird im Verlauf der Rechnung sichergestellt.

---

In dem Pseudopotentialformalismus verwendet man im gesamten Kristallvolumen ebene Wellen als Basisfunktionen, die den Vorteil bieten, Eigenfunktionen des Impulsoperators zu sein. Da das stark oszillierende Kernpotential nur mit einer sehr großen Zahl ebener Wellen zu beschreiben wäre, wird die schwache Abhängigkeit der Rumpfelektronen von der Umgebung des Atoms ausgenutzt. Dazu konstruiert man ein effektives Potential des Atomkerns, das die Abschirmungseffekte durch die Rumpfelektronen berücksichtigt, das sogenannte Pseudopotential. Bei der Verwendung moderner Pseudopotentiale gelingt eine so effektive Konstruktion, daß Basissätze von etwa 100 ebenen Wellen pro Atom in der Einheitszelle ausreichen, um die Grundzustandsenergie mit ähnlicher Genauigkeit zu berechnen, wie dies mit dem LAPW-Verfahren möglich ist[17, 18].

Die Ladungsdichte und die Ein-Teilchen-Energie werden aus den Eigenwerten und den Eigenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichungen durch Integration über die erste Brillouinzone bestimmt. Dazu muß die Fermienergie des Systems bekannt sein. Die numerische Auswertung dieser Integrale setzt voraus, daß die Eigenwerte und Eigenvektoren auf einem Stützstellengitter in der ersten Brillouinzone bekannt sind. Zur Bestimmung der Stützstellen hat sich ein Verfahren von Monkhorst und Pack etabliert, das äquivalent zu einer Formulierung von Blöchl et al. ist[19, 20]. Dabei wird ein Stützstellengitter in der ersten Brillouinzone definiert, dessen Basisvektoren aus den reziproken Gittervektoren der Einheitszelle zu erhalten sind, indem diese durch frei wählbare, natürliche Zahlen  $n$ ,  $m$  und  $l$  geteilt werden. Die Gitterpunkte bilden Ecken von Parallelepipeden, die die gesamte erste Brillouinzone ausfüllen. Jedes Parallelepipeden kann in 6 Tetraeder zerlegt werden. Mit Hilfe der Symmetrioperationen der Raumgruppe läßt sich dieser Satz von Stützstellen ( $k$ -Punkten) und Tetraedern auf einen Satz irreduzibler  $k$ -Punkte und Tetraeder reduzieren. Diesen Satz kennzeichnet man durch die Notation  $(n,m,l)$ . Während die numerische Integration auf diesem Stützstellengitter für Halbleiter unproblematisch ist, da jeder Zustand entweder besetzt oder unbesetzt ist, ist die Integration für Metalle schwieriger. Hier wurden zwei Klassen von Verfahren entwickelt, die Interpolationsverfahren und die 'Smearing-Verfahren'. Der bekannteste Vertreter der ersten Klasse ist die Tetraedermethode, bei der der Integrand mit Hilfe der Funktionswerte auf den Eckpunkten des Tetraeders im Inneren linear interpoliert wird[21]. Das zu berechnende Integral kann dann analytisch ausgewertet werden. Die Smearing-Verfahren ersetzen die Stufenfunktion im Integranden durch eine stetige Funktion, die für Energien oberhalb der Fermienergie schnell abfällt[22]. Als solche verwendet man z.B. die Fermiverteilungsfunktion für  $T > 0$ .

Wenn die Integrale über die Brillouinzone ausgewertet sind, kann aus den Eigenwerten und -vektoren eine neue Ladungs- und Spindichte berechnet

werden. Um nach möglichst wenigen Iterationen eine selbstkonsistente Ladungsdichte zu erhalten, wird die neue Ladungsdichte mit denen aus vorangegangenen Iterationen gemischt.

Bei spinpolarisierten Rechnungen kann die Konvergenz der Ladungsdichte sehr schlecht sein, wenn verschiedene Spinkonfigurationen mit ähnlichen Gesamtenergien möglich sind. In diesem Fall oszilliert die Lösung zwischen diesen Konfigurationen hin und her. Darüber hinaus kann es passieren, daß die Rechnung nicht in ein globales, sondern in ein lokales Minimum der Gesamtenergie läuft, so daß der magnetische Charakter des Grundzustandes falsch vorausgesagt wird. In solchen Fällen wird die Konvergenz der Rechnung verbessert, wenn die Gesamtenergierechnung unter der Nebenbedingung eines festen Moments durchgeführt wird[23, 24]. Die Gesamtenergie  $E$  läßt sich dann als Funktion des Zellmoments  $M$  bestimmen, so daß das globale Minimum gefunden werden kann. Der Nachteil dieser Fixed-Spin-Moment-Methode (FSM) liegt darin, daß zahlreiche Rechnungen notwendig sind, um die  $E[M]$ -Oberfläche zu berechnen.

# Kapitel 2

## Chemische Bindung, Magnetismus und N-Dynamik in den Eisennitriden

### 2.1 Zum Phasendiagramm

In den Nitriden der Übergangsmetalle findet man außergewöhnliche physikalische Eigenschaften. Während in einigen Verbindungen die Schmelztemperaturen und die Härte außergewöhnlich groß sind, zeichnen sich andere Nitride durch ihre hohe Formbarkeit oder metallische Leitfähigkeit aus (für eine Übersicht siehe [6]). Manche Eisennitride (und ebenso einige Mangan- und Cobaltnitride) haben außergewöhnliche magnetische Eigenschaften und vergleichsweise hohe magnetische Momente. Diese Eigenschaften variieren systematisch mit der Stickstoffbeladung und erlauben so innerhalb gewisser Grenzen die Einstellung spezifischer Eigenschaften.

Vor diesem Hintergrund ist das technologische Interesse an diesen Verbindungen nicht verwunderlich. Die Eisennitride werden aufgrund ihrer Härte seit mehr als 150 Jahren in der Stahlherstellung verwendet. Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Oberflächenveredelung [25], wo durch die Nitrierung eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit oder auch die Passivierung der Oberfläche erreicht wird. Seit etwa 10 Jahren finden auch die magnetischen Eigenschaften vermehrt Anwendung; aufgrund der großen atomaren Momente sind die Eisennitride im Bereich der magnetischen Speichermedien von Interesse [26].

Die außergewöhnlichen Eigenschaften haben schon früh auch das wissenschaftliche Interesse erregt. Als einer der Ersten hat Hägg [27] die Eisennitride als Einlagerungsverbindungen klassifiziert und Strukturbestimmungen

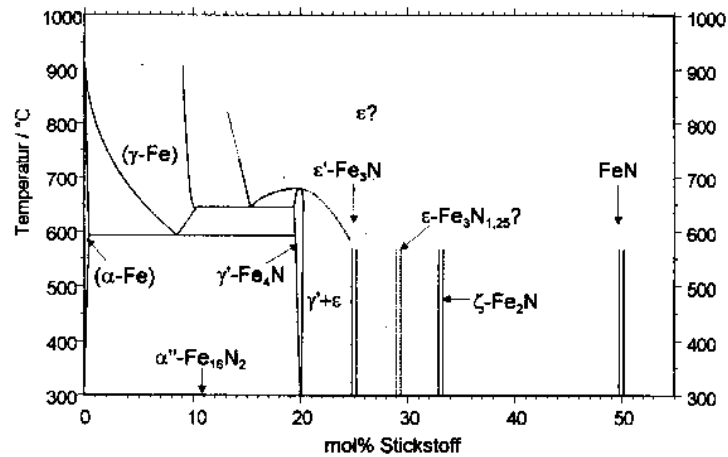


Abbildung 2.1: Phasendiagramm der Eisennitride nach Rechenbach[36]. Gegenüber Jacks ursprünglichem Vorschlag[30] fällt vor allem die geringere Phasenbreite der  $\gamma$ -Phase sowie die Erweiterung zu höheren N-Konzentrationen auf.

durchgeführt. Durch Jacks umfangreiche Röntgenstrukturanalysen, insbesondere auch in den stickstoffreichen Phasen, wurden die Kristallstrukturen aufgeklärt [28, 29, 30, 31, 32] und es konnte ein Phasendiagramm formuliert werden. Neutronenbeugungsuntersuchungen von Rechenbach bestätigten Jacks Strukturanalysen und erlaubten eine verfeinerte Bestimmung der Lageparameter des Fe bzw. des N[33, 34]. Durch Fortschritte in der Präparationstechnik (z.B. das Lasersputtering [35]) konnte darüber hinaus der stickstoffreiche Phasenbereich jenseits der Zusammensetzung Fe<sub>2</sub>N erschlossen werden. So läßt sich das in Abbildung 2.1 dargestellte Phasendiagramm formulieren.

Es zeigt sich, daß die Nitride vom  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N bis hin zum  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N nach einem gemeinsamen Bauprinzip aufgebaut sind. In den folgenden Abschnitten werden genau diese Nitride betrachtet; daher soll ein kurzer Überblick über die Strukturen gegeben werden.

In diesen Verbindungen bilden die Eisenatome stets das Motiv einer kubisch oder hexagonal dichten Packung. Die Stickstoffatome besetzen die Oktaederlücken in dieser Packung derartig, daß der Stickstoff-Stickstoffabstand so groß wie möglich ist.

Das  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (Abbildung 2.2) ist die stickstoffärmste Verbindung, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde und kristallisiert in der Perowskit-Struktur. Die Eisenatome bilden eine kubisch dichte Packung und das N-Atom besetzt den innenzentrierten Platz der einfach kubischen Einheits-



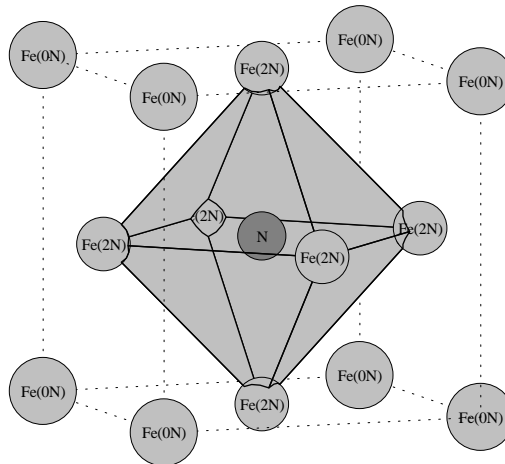


Abbildung 2.2: Kristallstruktur des  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ . Das N-Atom besetzt die innenzentrierte Oktaederlücke der fcc-artigen Fe-Teilstruktur. Es werden nur eckenverknüpfte Oktaederlücken besetzt. Die Fe(0N)-Atome haben keine direkten N-Nachbarn, die nächsten Nachbarn der Fe(2N)-Atome sind zwei N-Atome.

zelle. So treten nur eckenverknüpfte besetzte Oktaederlücken auf. Aufgrund des Stickstoffeinbaus sind die Eisenplätze auf den Ecken und auf den Flächenmitten der Zelle nicht mehr äquivalent.

Bei einer Erhöhung der N-Konzentration ordnen sich die Fe-Atome in einer hexagonal dichtesten Packung an. So werden auch im  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  nur eckenverknüpfte Oktaederlücken besetzt (Abbildung 2.3). Die weitere Erhöhung der N-Konzentration in der  $\epsilon$ -Phase kann jedoch nicht durch die Besetzung ausschließlich eckenverknüpfter Oktaederlücken erfolgen. Es werden dann Oktaederlücken mit gemeinsamen Kanten, nicht aber solche mit gemeinsamen Flächen besetzt.

Bei der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{N}_{1,48}$  beginnt eine strukturelle Phasenumwandlung, in deren Verlauf die Hälfte der N-Atome ihren Platz wechselt, während die Fe-Atome ihre Teilstruktur beibehalten. Der Phasenübergang findet folgendermaßen statt (nach [32]) :

Die Oktaederlücken einer hexagonal dichten Packung bilden ein einfach hexagonales Gitter; jeweils zwei ab-Ebenen dieses Gitters gehören zu einer Elementarzelle des  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  oder des  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ . In Abbildung 2.5a) ist die Projektion dieses Gitters in c-Richtung dargestellt. Benachbarte Gitterpunkte in einer ab-Ebene gehören stets zu kantenverknüpften Oktaederlücken, übereinanderliegende Gitterpunkte zu flächenverknüpften. Ansonsten gehö-

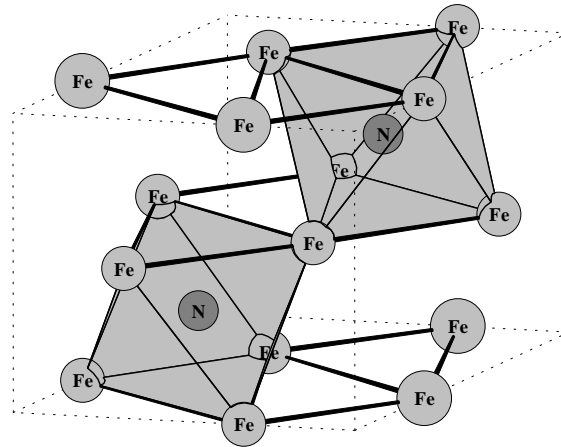


Abbildung 2.3: Kristallstruktur des  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ . Die N-Atome besetzen  $\frac{1}{3}$  der Oktaederlücken der hcp-artigen Fe-Teilstruktur. Wie beim  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  werden bei  $T=0\text{ K}$  ausschließlich eckenverknüpfte Oktaederlücken besetzt. Alle Fe-Atome haben zwei N-Nachbarn.

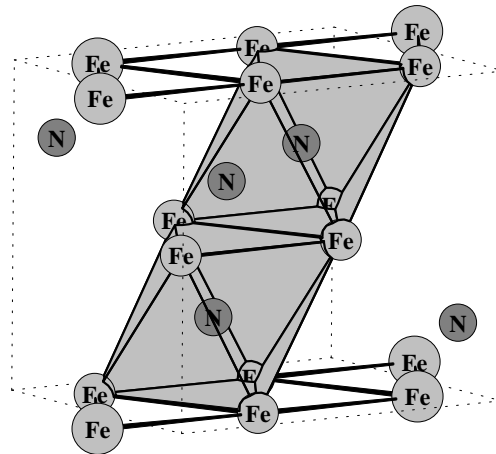


Abbildung 2.4: Orthorhombische Einheitszelle des  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ . Die Fe-Teilstruktur ist eine leicht orthorhombisch verzerrte hcp-Packung. Deren Oktaederlücken werden mit N-Atomen besetzt, so daß jedes Fe-Atom drei N-Nachbarn hat. Dies ist nur durch die Besetzung kantenverknüpfter Oktaederlücken zu erreichen.

ren Punkte in unterschiedlichen Ebenen zu höchstens eckenverknüpften Oktaederlücken.

Die in Abbildung 2.5a) dargestellte Besetzung der Oktaederlücken entspricht der im  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ . Im  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  wird eine der ab-Ebenen mit 2 Stickstoffatomen statt wie bisher mit einem besetzt (s. Abbildung 2.5b)). Eine solche Auffüllung ist möglich ohne flächenverknüpfte Oktaederlücken zu besetzen. Zwischen  $x=0.48$  und  $x=0.5$  findet im  $\text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$  die oben erwähnte Phasenumwandlung statt. Dabei wechselt die Hälfte der N-Atome die ab-Ebene in der in Abbildung 2.5c) dargestellten Weise. Die N-Atome bilden in der neuen Struktur Ketten in b-Richtung (Abbildung 2.5c)). In Folge dieses Prozesses findet eine orthorhombische Verzerrung der Fe-Teilstruktur statt, bei der sich die Gitterkonstanten um 2-3% gegenüber dem  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  vergrößern.

Mit der Erhöhung der Stickstoffkonzentration vom  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  bis hin zum  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  geht auch eine systematische Abnahme der magnetischen Momente der Fe-Atome einher. Dabei nimmt das Moment des Fe-Atoms in diskreten Schritten um  $0.5\mu_B$  für jeden N-Nachbarn ab. Dies ist ein erster Hinweis auf ein enges Zusammenspiel von Kristallstruktur, chemischer Bindung und Magnetismus, dessen Analyse einen der Schwerpunkte dieser Arbeit darstellt.

Die Abnahme des magnetischen Momentes wurde schon in den sechziger Jahren im Rahmen eines 'Donor-Modells' beschrieben[37]. Die grundlegende Idee dieses Erklärungsversuchs besteht in der Annahme einer ionogenen Bindung zwischen Fe und N. In der ursprünglichen Fassung gibt jedes N-Atom ein Valenzelektron pro Fe(2N)-Nachbar ab. Anstelle der  $3d^7 4s^1$  Konfiguration findet man nun eine  $3d^8 4s^1$  Konfiguration am Fe; das magnetische Moment des Fe(2N)-Atoms hat also abgenommen. In einem alternativen Ansatz zur Beschreibung des magnetischen Moments der Einheitszelle findet der Ladungstransfer in entgegengesetzter Richtung, also vom Fe zum N statt[38]. Die Momente am Fe(0N) und am Fe(2N) sind dabei antiferromagnetisch gekoppelt. Als Nachteil des Donor-Modells fällt ins Gewicht, daß u.a. aufgrund der metallischen Leitfähigkeit der Eisennitride das magnetische Verhalten angemessener als das eines itineranten Ferromagneten beschrieben werden kann[36]. Außerdem läßt sich die chemische Bindung in den Eisennitriden nicht als rein ionogene Bindung auffassen, vielmehr treten eindeutige Merkmale eines kovalenten Bindungsanteils auf [39].

In Bandstrukturechnungen wurde stets neben dem metallischen auch der kovalente Anteil der Fe-N-Bindung nachgewiesen[40, 41] [42, 43, 44]. Keine dieser Arbeiten kommt jedoch zu einem einheitlichen Ergebnis bezüglich des Ladungstransfers oder bezüglich des Mechanismus, der zur Abnahme des magnetischen Momentes führt. Eine detaillierte Beschreibung der chemischen Bindung und des Bezuges zum Magnetismus wird im folgenden Abschnitt dieser Arbeit dargestellt.

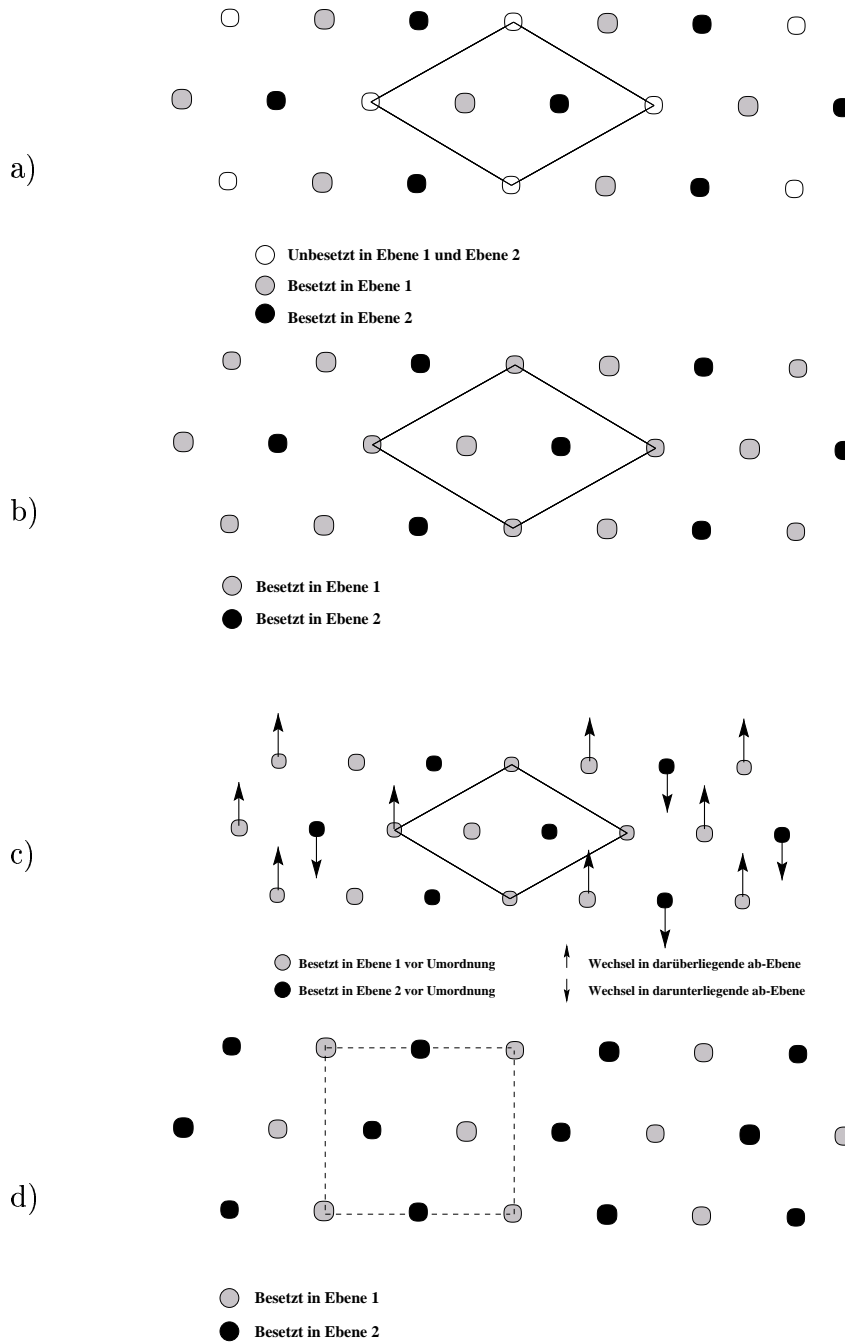


Abbildung 2.5: Umordnung der N-Atome beim Phasenübergang vom  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  zum  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ . Die Oktaederlücken der Fe-Teilstruktur bilden ein hexagonales Gitter. Teilbild a) zeigt die Projektion dieses Gitters entlang der c-Achse. Die Besetzung entspricht der im  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$ . In Teilbild b) ist die Besetzung im  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  dargestellt. In einer der ab-Ebenen werden  $\frac{2}{3}$  der Oktaederplätze besetzt. Beim Übergang zum  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  wechseln 50% der N-Atome ihre Oktaederlücke. Diese Platzwechsellvorgänge sind in c) dargestellt. Dadurch kommt es zur Ausbildung von N-Ketten in Richtung der b-Achse. Die Projektion der N-Struktur der  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ -Einheitszelle entlang der a-Richtung der orthorhombischen Einheitszelle ist in d) eingezeichnet.

Überraschenderweise war zunächst auch die Struktur der stickstoffreichsten Eisenverbindung, des FeN, unklar. Diese Verbindung kann durch Lasersputtering in dünnen Filmen erzeugt werden[45]. Bei der Zusammensetzung FeN oder leichter Unterstöchiometrie kristallisiert die Verbindung in der ZnS-Struktur. Die N-Atome werden also in die Tetraeder- und nicht in die Oktaederlücken der Fe-Packung eingebaut. Stickstoffreichere Verbindungen können als dünne Filme erzeugt werden. Diese sind dann stark unterstöchiometrisch mit N besetzt und es werden sowohl Domänen gefunden, in denen das FeN in ZnS-Struktur vorliegt, als auch solche, in denen FeN in der Kochsalzstruktur kristallisiert[46]. Die beobachtete Gitterkonstante der NaCl-Struktur ist außergewöhnlich hoch[47]. In Kapitel 2.3 werden hierzu Untersuchungen angestellt, die ebenso wie die zeitgleiche Analyse von Filippetti et al. zu dem Ergebnis kommen, daß diese Gitterkonstante von Gesamtenergierechnungen für das Kristallvolumen nicht reproduziert wird[48].

Im Fall des  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N ist zwar die Kristallstruktur gut bekannt, nicht aber der magnetische Charakter des Grundzustandes bei T=0 K. Die Experimente zeigen zwar bis 9 K einen paramagnetischen Grundzustand, aber es gibt einige Gruppen, die unterhalb dieser Temperatur eine antiferromagnetische Phase gefunden haben wollen[49].

Die bisher veröffentlichten theoretischen Arbeiten finden allerdings stets einen ferromagnetischen Grundzustand[43, 50]. Diese DFT-Untersuchungen blieben aber auf das experimentelle Kristallvolumen beschränkt. Da der Übergang vom Ferromagneten zum Paramagneten im allgemeinen mit einer deutlichen Abnahme des Kristallvolumens verbunden ist (z.B. 5 % beim  $\alpha$ -Fe [51]), wird in Kapitel 2.4. die Stabilität der ferromagnetischen gegenüber der paramagnetischen Phase unter Kompression untersucht.

Eine weitere Anwendung findet das Bindungsmodell in der  $\epsilon$ -Phase. So sind die physikalischen Vorgänge bei der N-Beladung jenseits des  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N noch nicht vollständig geklärt. Während ein Auffüllmodell von Jack ein geordnetes Auffüllen der Oktaederlücken beschreibt, deuten Mößbaueruntersuchungen von Chen et al. darauf hin, daß oberhalb der Zusammensetzung Fe<sub>3</sub>N<sub>1,40</sub> Abweichungen von diesem Modell stattfinden könnten[52]. Mit diesen Abweichungen geht auch eine starke Abnahme des magnetischen Momentes einher. Für das  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N haben Leineweber et al. in Neutronenbeugungsexperimenten nachgewiesen, daß bei steigender Temperatur eine reversible Umbesetzung der N-Plätze stattfindet[53].

Die experimentelle Untersuchung der  $\epsilon$ -Phase ist durch das Fehlen von Einkristallen erschwert. Häufig werden die Pulverproben oder auch die dünnen Filme unter Verwendung der Mößbauerspektroskopie untersucht, deren Nahordnungssensitivität wichtigen Aufschluß über den Magnetismus der Eisennitride geben kann. Zur Auswertung der gemessenen Spektren ist jedoch die

Auswahl und Anpassung von Kurvenformen notwendig. Die zahlreichen unterschiedlichen N-Umgebungen des Fe in der Probe erschweren diese Anpassung erheblich. Da die Mößbauerparameter im Rahmen der LAPW-Methode berechnet werden können, besteht so die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Parameter von wohlbekannten N-Umgebungen zu untersuchen. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Kapitel 2.5 sollen dazu einen ersten Ansatzpunkt bieten.

Weitere interessante Fragestellungen treten im Zusammenhang mit der N-Dynamik auf. Dabei ist der Platzwechsel von einer Oktaederlücke in eine benachbarte ein Elementarprozeß, der sowohl für die Unordnungsphänomene im  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N als auch für den strukturellen Phasenübergang vom  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N zum  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N von Bedeutung ist [32, 53]. Darüber hinaus stellt der Platzwechselfvorgang auch einen einzelnen Schritt im Diffusionsprozeß dar. Die Diffusion des N in den Eisennitriden ist gerade für die technologisch interessante Porenbildung von großer Bedeutung. Außerdem setzt ein Verständnis der Dynamik der N-Beladung auch Wissen über die N-Diffusion in den Eisennitriden voraus. In den ternären Eisenverbindungen R<sub>2</sub>F<sub>17</sub>N<sub>x</sub>, R : Seltene Erde, ist gerade diese Fragestellung von großer Bedeutung. (z.B. [54]).

Die experimentelle Bestimmung der Diffusionskonstanten für N in den Eisennitriden ist schwierig. Zum Einen wird der zugängliche Temperaturbereich durch die geringe thermodynamische Stabilität der Eisennitride eingeschränkt. Zum anderen war der Homogenitätsbereich lange Zeit nur unzureichend bekannt. In den Arbeiten von Somers et al. [55, 56] wird mit Hilfe von Untersuchungen der Wachstumskinetik von Grenzschichten der Diffusionskoeffizient in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N und  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N untersucht. Mikroskopische Daten, wie z.B. eine Bestimmung der Diffusionswege oder der Energiebarrieren zwischen den Plätzen, können aus diesen Untersuchungen nur mit großen Schwierigkeiten gewonnen werden. Daher befaßt sich der abschließende Abschnitt dieses Kapitels ausführlich mit der Bestimmung von Übergangsraten zwischen Oktaederlücken.

## 2.2 Chemische Bindung und Magnetismus in stöchiometrischen Eisennitriden

In den stöchiometrischen Eisennitriden werden im Verlauf der N-Beladung ausschließlich die Oktaederlücken der Fe-Teilstruktur aufgefüllt. Mit der zunehmenden Zahl an N-Nachbarn nimmt das magnetische Moment am Fe-Atom in diskreten Schritten von etwa  $0.5 \mu_B$  ab. Eine diskrete Abnahme des Momentes ist für einen itineranten Ferromagneten nicht selbstverständlich. Um den Zusammenhang dieses Phänomens mit der Fe–N–Bindung zu untersuchen und die Bindung näher zu charakterisieren, wurde die Bandstruktur der stöchiometrischen Eisennitride  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N und  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N mit Hilfe von spinpolarisierten Dichtefunktional(DFT)rechnungen bestimmt. Dabei zeigt sich, daß die lokale N-Umgebung der Fe-Atome den kovalenten Bindungsanteil stark beeinflußt und damit das magnetische Moment am Fe-Atom bestimmt. Auf der Basis dieses Bindungsmodells kann in den folgenden Abschnitten die elektronische Struktur der Eisennitride diskutiert werden. Dabei werden dann auch die Grenzen des Modells klar hervortreten.

### Technische Details der Bandstrukturrechnungen

Alle Rechnungen in diesem Unterkapitel wurden mit dem numerisch hochgenauen LAPW-Paket WIEN97 durchgeführt[7]. Als Austausch- und Korrelationsfunktional kam die LDA in der Parametrisierung von Perdew und Wang zum Einsatz[57]. Neuere Funktionale, wie die GGA, wurden nicht verwendet, da eine ausführliche Untersuchung zu dem dicht gepackten  $\gamma$ -Fe zeigt, daß die LDA den komplizierten Grundzustand ähnlich gut beschreiben kann, wie die GGA[58]. Darüber hinaus gibt es Indizien dafür, daß in magnetischen Verbindungen die Verwendung der GGA nicht immer zu einer besseren Beschreibung der Grundzustandseigenschaften führt[59].

Da in diesem Kapitel der Zusammenhang von Bindung und Magnetismus im Vordergrund steht, wurden stets die experimentellen Strukturparameter verwendet, wie sie von Rechenbach in einer Reihe von Neutronenbeugungsexperimenten bestimmt wurden(siehe AnhangB, [36]). Einige Fragestellungen, die sich aus der Relaxation der Zellparameter ergeben, werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Das FeN in der Kochsalzstruktur wird ebenfalls in die Bindungsuntersuchung einbezogen, weil es nach denselben Bauprinzipien wie die stickstoffärmeren Verbindungen aufgebaut ist. Es handelt sich bei dem FeN(NaCl) nicht um die energetisch günstigste Verbindung dieser Zusammensetzung, so daß keine

zuverlässigen Gitterparameter verfügbar sind. Daher wurde die Gitterkonstante des Grundzustandes durch eine Reihe von Gesamtenergierechnungen bestimmt (siehe dazu Abschnitt 2.3).

Um die Vergleichbarkeit der Rechnungen untereinander zu gewährleisten, wurde für das Fe-Atom stets ein Muffin-Tin-Radius von 1.7 a.u. und für das N-Atom ein Muffin-Tin-Radius von 1.5 a.u. benutzt. Die Wellenfunktion wurde in etwa 150 LAPWs je Atom in der Einheitszelle entwickelt, so daß die zu lösenden Eigenwertprobleme eine Dimension von bis zu 1800 hatten. Bei der Entwicklung der Wellenfunktion im Muffin-Tin-Bereich wurden Drehimpulsquantenzahlen bis zu  $L=12$  berücksichtigt; das Potential wurde bis zur Drehimpulsquantenzahl  $n=6$  entwickelt.

Da es sich bei den vorliegenden Verbindungen (im Rahmen der DFT) um ferromagnetische Metalle handelt, ist eine genaue Bestimmung der Fermifläche von großer Bedeutung für die Aussagekraft der Rechnung. Typischerweise liegen den Rechnungen daher Stützstellengitter mit mehr als 120 Stützstellen im irreduziblen Teil der Brillouinzone zugrunde. In allen Fällen wurde die Konvergenz der Gesamtenergie, der magnetischen Momente und der Hyperfeinfelder in Bezug auf die Basissatzgröße und auf die Dichte des Stützstellengitters im reziproken Raum durch Kontrollrechnungen sichergestellt.

Die bisherigen DFT-Rechnungen zu den stöchiometrischen Eisennitriden kommen zu widersprüchlichen Ergebnissen bezüglich der Richtung des Ladungstransfers (vergleiche z.B. [42, 41]). Diese Analysen beruhen alle auf einer Interpretation der Ladung im Muffin-Tin-Bereich oder in vergleichbar willkürlichen Aufteilungen des Kristallvolumens. Um diese Probleme zu vermeiden, wird in der vorliegenden Arbeit der Ladungstransfer mit einer Methode von Bader et al. untersucht, die in Anhang A kurz beschrieben wird [60]. Dazu muß der Gradient der Ladungsdichte bestimmt werden, so daß die Ladungsdichte auf einem sehr dichten Realraumgitter vorliegen muß. Mit Stützstellengittern, denen eine Unterteilung jedes Basisvektors der Einheitszelle in mehr als 400 Intervalle zugrunde lag, konnte die Ionenladung nach der Badermethode mit einer numerischen Genauigkeit von 0.05 Elektronen bestimmt werden.

### Das $\gamma$ -Fe

Um die Funktion des N in der elektronischen Struktur der Eisennitride zu untersuchen, ist ein Vergleich mit der Bandstruktur des reinen Fe hilfreich. Da die im Folgenden untersuchten Eisennitride auf einer dicht gepackten Fe-Teilstruktur basieren, bietet sich das kubisch dicht gepackte  $\gamma$ -Fe als Referenzsystem an. Sein magnetisches Phasendiagramm ist zwar sehr kompliziert [58], in Folge des N-Einbaus ist der Fe-Fe-Abstand in den Eisennitriden



jedoch so groß, daß bei vergleichbaren Zellvolumina das  $\gamma$ -Fe in der ferromagnetischen Highspin-Phase stabil ist.

Als erstes Ergebnis der spinpolarisierten LAPW-Rechnungen ergibt sich aus dem Zellmoment ein magnetisches Moment je Fe-Atom von  $2.65 \mu_B$ . Davon liegen 95% des Momentes innerhalb des Muffin-Tin-Bereichs.

Das magnetische Moment wird im wesentlichen von den Fe(d)-Zuständen getragen. Die Zustandsdichte in Abbildung 2.6 zeigt die vollständige Besetzung der Fe(d)-Zustände im Majoritätsspinband. Dies charakterisiert  $\gamma$ -Fe in der Highspin-Phase als starken Ferromagneten. Die verbleibenden Valenzelektronen füllen das Minoritätsspinband etwa bis zur Hälfte. Interpretiert man die untere Hälfte der d-Zustände im Sinne eines Ein-Band Tight-Binding-Modells als bindende Zustände und die obere Hälfte als antibindende Zustände, so trägt das Majoritätsspinband aufgrund seiner vollständigen Besetzung nicht zur Bindung bei. Im Minoritätsspinband sind nur bindende Zustände besetzt, der kovalente Beitrag zur Bindungsenergie ist maximal.

Im Stoner-Modell [61] verschiebt die Austauschwechselwirkung Majoritäts- und Minoritätsspinbänder starr gegeneinander, der Abstand der Bandschwerpunkte ist proportional zu dem Stonerparameter  $I$ . Im  $\gamma$ -Fe sehen sich zwar die Majoritätsspin- und Minoritätsspinzustandsdichte ähnlich, in der Bandstruktur selbst hängt die Größe der Austauschspaltung eines Zustandes jedoch deutlich von dem betrachteten k-Punkt ab. Um trotzdem ein mittleres  $\delta E_{XC}^{AVG}$  als Maß für die Größe der Austauschspaltung zu bestimmen, wurde der Mittelwert über die Austauschspaltung typischer Zustände gebildet. Im  $\gamma$ -Fe erhält man so ein  $\delta E_{XC}^{AVG} = 2.7$  eV.

Des weiteren fällt auf, daß der d-Bandkomplex des Minoritätsspinbandes um etwa 1 eV breiter ist als der des Majoritätsspinbandes. Die Ursache für diesen Unterschied ist der oben beschriebene kovalente Bindungsanteil. Im Majoritätsspinband sind sowohl bindende als auch antibindende Zustände besetzt, daher kontrahiert die Wellenfunktion. Im Gegensatz dazu sind im Minoritätsspinband ausschließlich bindende Zustände besetzt, deren Wellenfunktion so weit ausgedehnt ist, daß der Schwerpunkt der Ladungsdichte auf der Bindung liegen kann. Die Minoritätsspindichte ist daher im interstitiellen Bereich des Kristallvolumens größer als die Majoritätsspindichte. In der Spindichtedarstellung in Abbildung 2.7 treten Bereiche dominierender Minoritätsspindichte im Interstitiellen auf. In Neutronenbeugungsuntersuchungen an  $\alpha$ -Fe, Co und Ni konnten solche Gebiete, in denen die Minoritätsspindichte überwiegt, nachgewiesen werden[62].

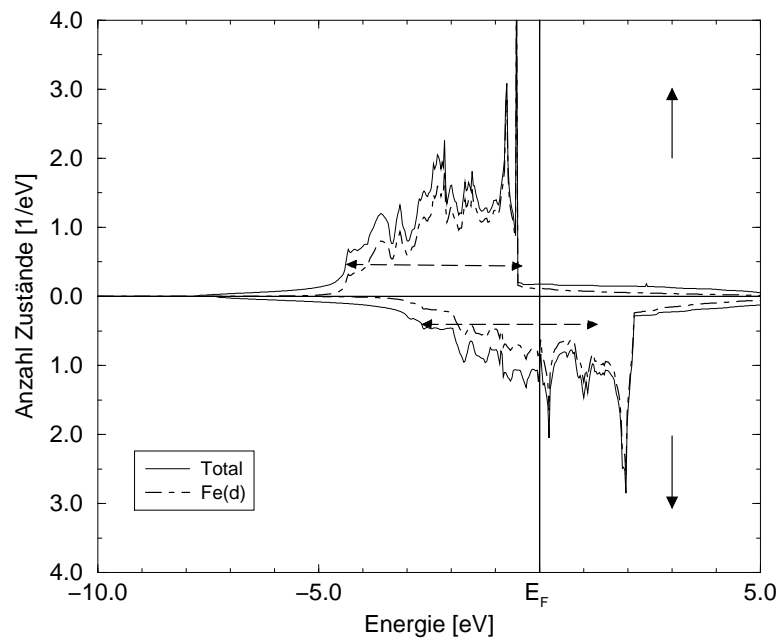


Abbildung 2.6: Die Zustandsdichte des  $\gamma$ -Fe zeigt eine volle Besetzung der Fe(d)-Zustände im Majoritätsspinbereich ( $\uparrow$ ), die  $\gamma$ -Fe als starken Ferromagneten charakterisiert. Die Fe(d)-Zustände im Minoritätsspinbereich ( $\downarrow$ ) sind etwa zur Hälfte besetzt. Dies bedeutet, daß im Minoritätsspinbereich im wesentlichen bindende Zustände besetzt sind, deren Schwerpunkt stärker auf der Bindung liegt. Die größere Ausdehnung der Minoritätsspinzustände spiegelt sich in der größeren Bandbreite des Minoritätsspinbandes wieder (vgl. Maßstab  $\longleftrightarrow$ ).

### Das $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N

Durch den Einbau von N auf den innenzentrierten Platz des  $\gamma$ -Fe werden die Fe-Plätze auf den Ecken der konventionellen Einheitszelle und die auf den Flächenmitten inäquivalent. Die Atome auf den Flächenmitten (Fe(2N)<sup>1</sup>) haben nun zwei N-Atome als nächste Nachbarn, während die Fe(0N)-Atome auf den Ecken unverändert 12 Fe(2N)-Atome als nächste Nachbarn haben. Die Veränderung der Umgebung der Fe(2N)-Atome hat auch die Abnahme des magnetischen Momentes im Muffin-Tin-Bereich auf  $2.0 \mu_B$  zur Folge. Im Gegensatz dazu hat das Fe(0N) ein Muffin-Tin-Moment von  $2.7 \mu_B$ , also praktisch denselben Wert wie im  $\gamma$ -Fe. In Folge der unterschiedlichen Mo-

<sup>1</sup>Im Folgenden wird die Zahl der N-Atome in der ersten Nachbarschaftsschale in Klammern hinter dem Elementsymbol angegeben.

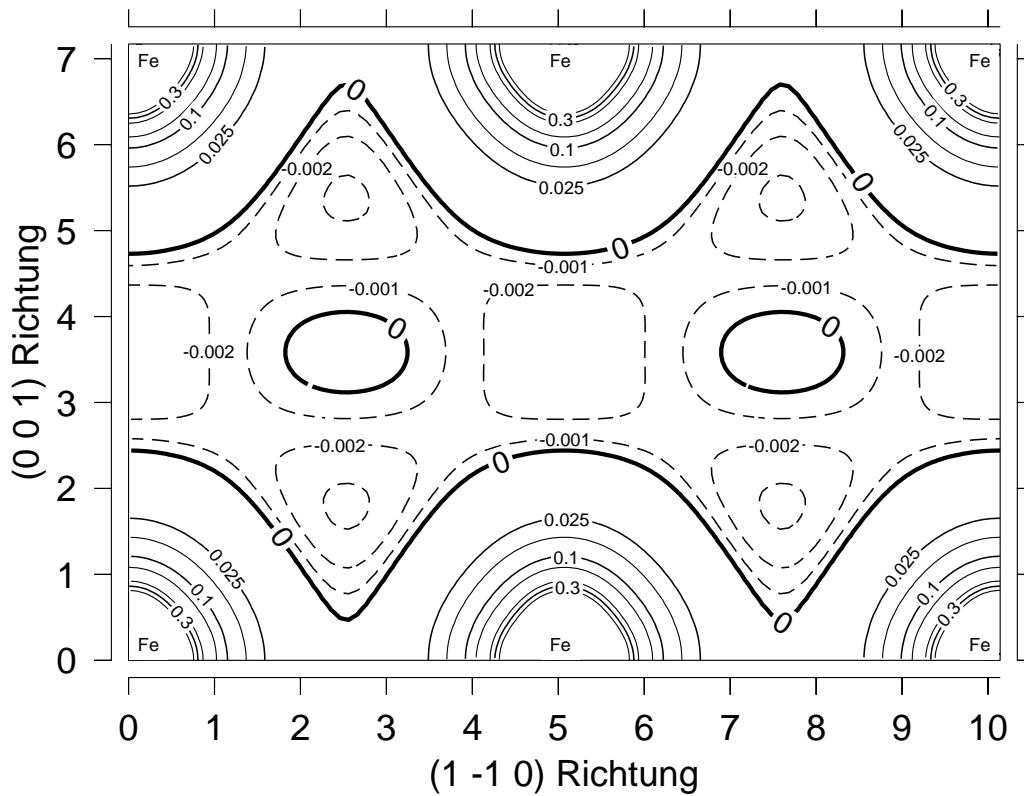


Abbildung 2.7: Spindichte von  $\gamma$ -Fe in der (110)-Ebene in Einheiten von  $\frac{e}{(\text{a.u.})^3}$ . Die dicke Höhenlinie trennt Bereiche dominierender Majoritätsspindichte von solchen, in denen die Minoritätsspindichte dominiert. Die Bereiche dominierender Minoritätsspindichte sind eine Folge der größeren Ausdehnung der Minoritätsspinzustände und finden sich daher nur in größerem Abstand von den Fe-Plätzen. Auf der Verbindungsachse der flächenzentrierten Fe-Atome oberhalb bzw. unterhalb der Zeichenebene dominiert die Majoritätsspindichte.

Material		$H_{\text{HF}}^{\text{DFT}} / \text{kG}$	$H_{\text{HF}}^{\text{Exp.}} / \text{kG}$
$\gamma\text{-Fe}$	–	385.0	–
$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$	Fe(0N)	367.0	369
	Fe(2N)	234.9	236
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$	Fe(2N)	243.4	273
$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	Fe(3N)	174.2	8
FeN(NaCl)	Fe(6N)	39.7	–

Tabelle 2.1: Hyperfeinfelder  $H_{\text{HF}}$  in den Eisennitriden. Die Hyperfeinfelder sind näherungsweise proportional zu den magnetischen Momenten und hängen nicht von dem Muffin-Tin-Radius ab. Das Hyperfeinfeld für das FeN(NaCl) wurde in Experimenten an dünnen, unterstöchiometrischen Schichten ( $\text{FeN}_{0.63}$ ) zu 300 kG bestimmt. Ein Vergleich erscheint aufgrund der Unterstöchiometrie nicht sinnvoll. Die experimentellen Daten zum  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  und  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  stammen aus[65], die zum  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  und zum  $\text{FeN}_{0.63}$  aus [49]. Es gibt eine Reihe weiterer experimenteller Studien, die zu vergleichbaren Ergebnissen kommen.

mente treten an den inäquivalenten Fe-Plätzen charakteristische Hyperfeinfelder auf. In der LAPW-Rechnung wird zwar nur der Fermi-Kontaktterm der Hyperfeinwechselwirkung berücksichtigt, bei kubischer Symmetrie der Elementarzelle ist dies jedoch eine sehr gute Näherung[63]. Der Tabelle 2.1 entnimmt man das berechnete Hyperfeinfeld am Fe(0N) zu 367 kG, das am Fe(2N) zu 235 kG. Da die Größe des Hyperfeinfeldes nicht von der Wahl des Muffin-Tin-Radius abhängt, bieten sich die berechneten Hyperfeinfelder zu einem Vergleich mit den Experimenten an. Die berechneten Hyperfeinfelder weichen um weniger als 1 % von den gemessenen Werten ab. Darüber hinaus stimmen die berechneten magnetischen Momente sehr gut mit denen überein, die in anderen theoretischen Untersuchungen bestimmt wurden [42, 40, 64]. Ein Vergleich der Zustandsdichte des  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  (Abbildung 2.8) mit der des  $\gamma\text{-Fe}$  zeigt, wie der Einbau des N in die Fe-Teilstruktur die Abnahme des Momentes am Fe(2N) bewirkt. Neben dem Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplex, der schon vom  $\gamma\text{-Fe}$  her bekannt ist, findet man im  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  zwei weitere Bandkomplexe. Damit gliedert sich die Zustandsdichte in folgende drei Bereiche, die sowohl im Majoritäts- als auch im Minoritätsspinband auftreten :

Der untere Bandbereich wird von N(p)-Zuständen gebildet, die durch eine (pd $\sigma$ )-Koppelung sehr stark mit den d(3z<sup>2</sup> – r<sup>2</sup>)-Zuständen des Fe(2N) hybridisiert sind (Bereich I). An diesen Bereich schließt sich ein Bandkomplex an, der aus Fe(d)-Zuständen aufgebaut ist und nur geringe N-Anteile enthält

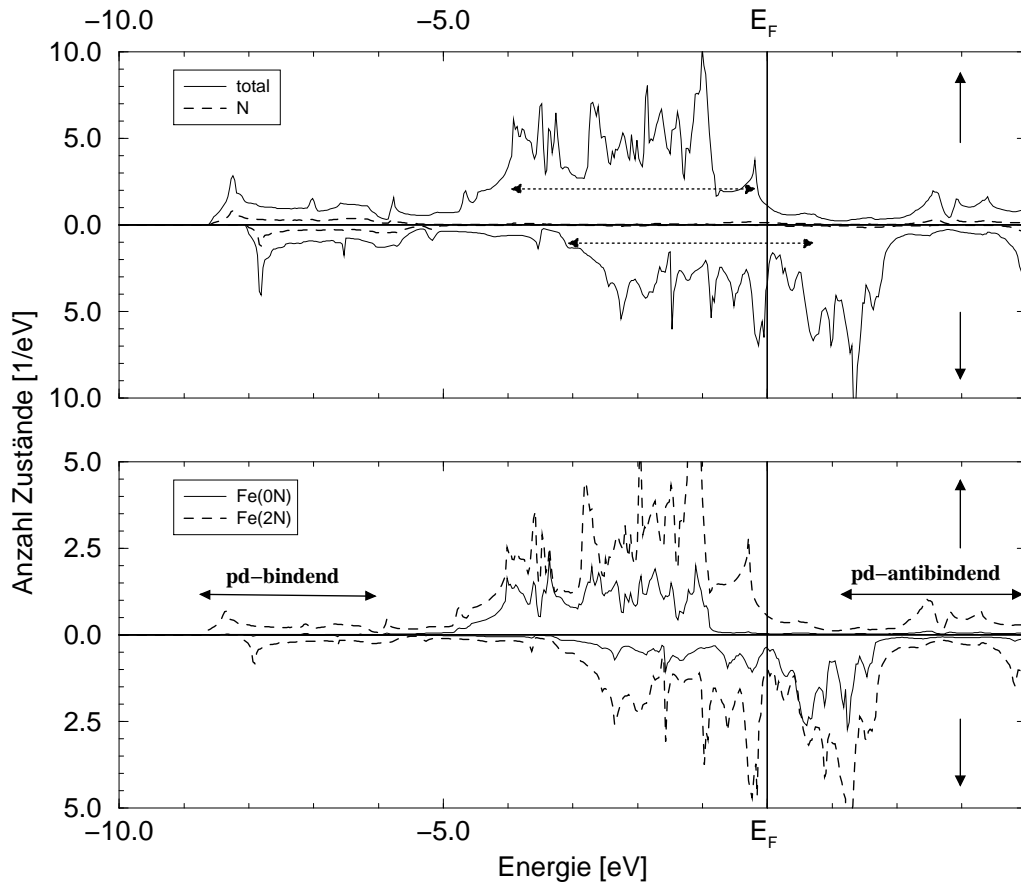


Abbildung 2.8: Die Zustandsdichte des  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  gliedert sich sowohl im Minoritätsspin- als auch im Majoritätsspinbereich in 3 Teile : den bindenden N(p)-Fe(d)-Komplex, den dazugehörigen antibindenden Komplex und den Fe(d)-Fe(d)-Komplex. Beachtenswert ist die volle Besetzung des Fe(d)-Fe(d)-Komplexes im Majoritätsspinband. Wie beim  $\gamma$ -Fe sind Minoritäts- und Majoritätsspinband unterschiedlich breit. Daher dominiert die Minoritätsspindichte im interstitiellen Bereich der Einheitszelle.

(Bereich II). Bemerkenswert ist, daß alle d-Zustände des Fe(0N) in diesem Bereich liegen. Oberhalb des d-Bandkomplexes liegen die antibindenden N(p)–Fe(2N)d–Zustände. Die Fermienergie verläuft im Majoritätsband genau zwischen dem d-Bandkomplex und den antibindenden Zuständen. Im Minoritätsspinband findet man die Fermienergie in dem Schwerpunkt des d-Bandkomplexes.

Vergleicht man die partielle Zustandsdichte der N(p)–Zustände mit der der  $e_g$ –Zustände des Fe(2N), so findet man wieder deutliche Hinweise auf eine starke Hybridisierung und somit auch auf eine starke kovalente Bindung zwischen Fe und N. Um zu verdeutlichen, daß der wesentliche Beitrag zur Bindungsladung von den Zuständen in Bereich I herrührt, zeigt Abbildung 2.9 die Ladungsdichte, die nur von diesen Zuständen erzeugt wird. Zum Vergleich ist in Abbildung 2.10 die entsprechende Ladungsdichte der Zustände aus Bereich II dargestellt. Der kovalente Fe–N–Bindungsanteil ist die Ursache für die große Härte der Eisennitride. Bemerkenswert ist auch, daß die Fe–Fe–Bindung deutlich schwächer ist.

Die größten Beiträge zur Spindichte sind in den Muffin–Tin–Kugeln konzentriert, wie man Abbildung 2.11 entnehmen kann. Wie im  $\gamma$ –Fe finden sich auch hier Bereiche, in denen die Minoritätsspindichte größer als die Majoritätsspindichte ist. Deren Ursache ist ebenfalls in der größeren Ausdehnung der Minoritätsspinwellenfunktion zu suchen. Allerdings hat der Unterschied in der Bandbreite (Bereich II) von Majoritäts– und Minoritätsspinbändern abgenommen. Darüber hinaus findet man am N–Atom ein kleines, negatives Moment.

Die oben erwähnte Abnahme des Fe–Momentes erklärt sich folgendermaßen: Aufgrund der starken Hybridisierung der  $d(3z^2 - r^2)$ –Zustände des Fe(2N) mit den N( $p_z$ )–Zuständen sind die bindenden Linearkombinationen stets unter den d-Bandkomplex abgesenkt, die antibindenden jedoch darüber angehoben. Dies führt zu einer gleichmäßigen Besetzung der  $d(3z^2 - r^2)$  in Majoritäts- und Minoritätsspinband. Es werden also nur noch 4 der 5 Fe(2N) d-Zustände von der Austauschspaltung ( $\delta E_{xc}^{AVG} = 1.7 \text{ eV}$ ) betroffen. Die volle Besetzung der Majoritätsspinzustände bei halber Besetzung der Minoritätsspinzustände führt zu dem beobachteten Moment von etwa  $2 \mu_B$ .

Die Ionenladung des N wurde mit der Methode von Bader bestimmt und beträgt  $-1.4 \text{ e}$ ; es findet also ein Ladungstransfer vom Fe zum N statt. Die Richtung des Ladungstransfers ist auch aufgrund der relativen Lage der Band-schwerpunkte von N(p) und Fe(s,d) zu erwarten. Die Größe der N-Ladung ist durchaus typisch für Übergangsmetallnitride; in den Verbindungen  $\text{Cu}_3\text{N}$  und  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  werden unter Verwendung der Methode von Bader ebenfalls Ionenladungen des N von ungefähr  $-1.4 \text{ e}$  gefunden [66]. Bemerkenswerterweise ist der Ladungstransfer von Fe(2N) zum N etwa doppelt so groß, wie der von Fe(0N) zum N (siehe auch Tabelle 2.2).

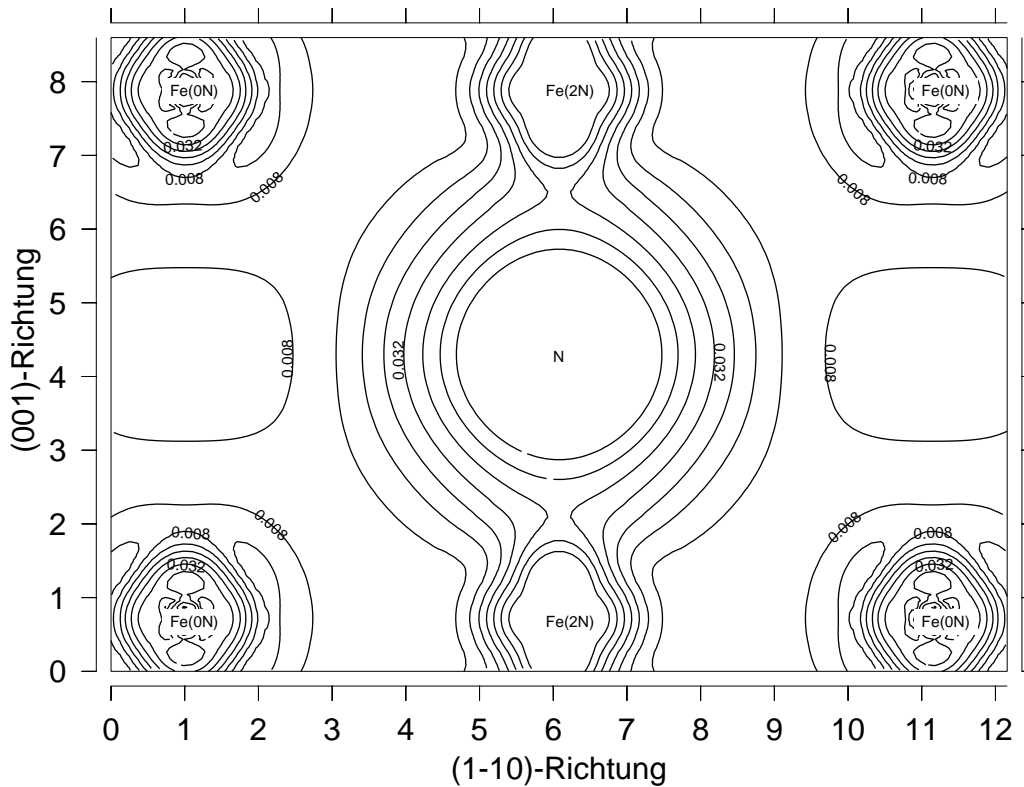


Abbildung 2.9: Partielle Ladungsdichte der Zustände aus dem N(p)–Fe(d)–bindenden Bereich der Zustandsdichte des  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N in Einheiten von  $\frac{e}{(\text{a.u.})^3}$ . Die Dichten aufeinanderfolgender Höhenlinien unterscheiden sich um einen Faktor  $\sqrt{2}$ .

Die Besetzungsanalyse eines Tight-Binding-Modells für das  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N belegt, daß die Reduktion s-artiger Ladungsdichte an den Fe-Plätzen für die positive Ionenladung verantwortlich ist. In der LAPW-Rechnung ist die deutlich geringere Ladungsdichte am Kernort des Fe(2N) gegenüber dem Fe(0N) ein Indiz dafür, daß durch den Ladungstransfer im wesentlichen Fe(s)-Zustände unbesetzt werden. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der größeren Isomerieverschiebung, die in Mößbauerexperimenten beobachtet wird[36].

### $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N

Im  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N werden die N-Atome in eckenverknüpfte Oktaederlücken der hexagonal dicht gepackten Fe-Teilstruktur eingebaut. Jedes Fe-Atom hat zwei

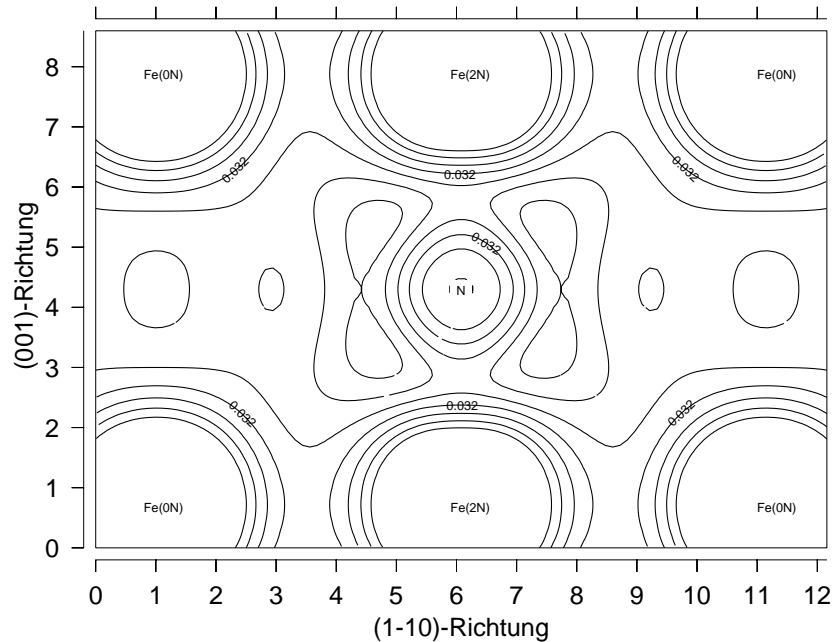


Abbildung 2.10: Partielle Ladungsdichten der Zustände des  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  aus dem  $\text{Fe}(d)$ - $\text{Fe}(d)$ -Bereich der Zustandsdichte. Die Dichten aufeinanderfolgender Höhenlinien unterscheiden sich um einen Faktor  $\sqrt{2}$ .

Material	Ionenladung			
	Fe(0N)	Fe(2N)	Fe(3N) <sup>a</sup>	N
$\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$	+0.2	+0.4	–	-1.4
$\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$	–	+0.47	–	-1.4
$\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$	–	–	+0.6	-1.2
FeN(NaCl)	–	–	+1.1	-1.1

<sup>a</sup> Fe(6N) im FeN(NaCl)

Tabelle 2.2: Die Ionenladungen, die nach der Methode von Bader bestimmt wurden, zeigen, daß der Ladungstransfer vom Fe zum N erfolgt. Die N-Ladung von  $-1.4e$  kann als durchaus typisch für Nitride der Übergangsmetalle angesehen werden; eine Untersuchung beim  $\text{Cu}_3\text{N}$  und  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  ergab vergleichbare Ionenladungen[66]. Die Abnahme der N-Ladung ergibt sich aus der Erschöpfung des  $\text{Fe}(s)$ -Niveaus.



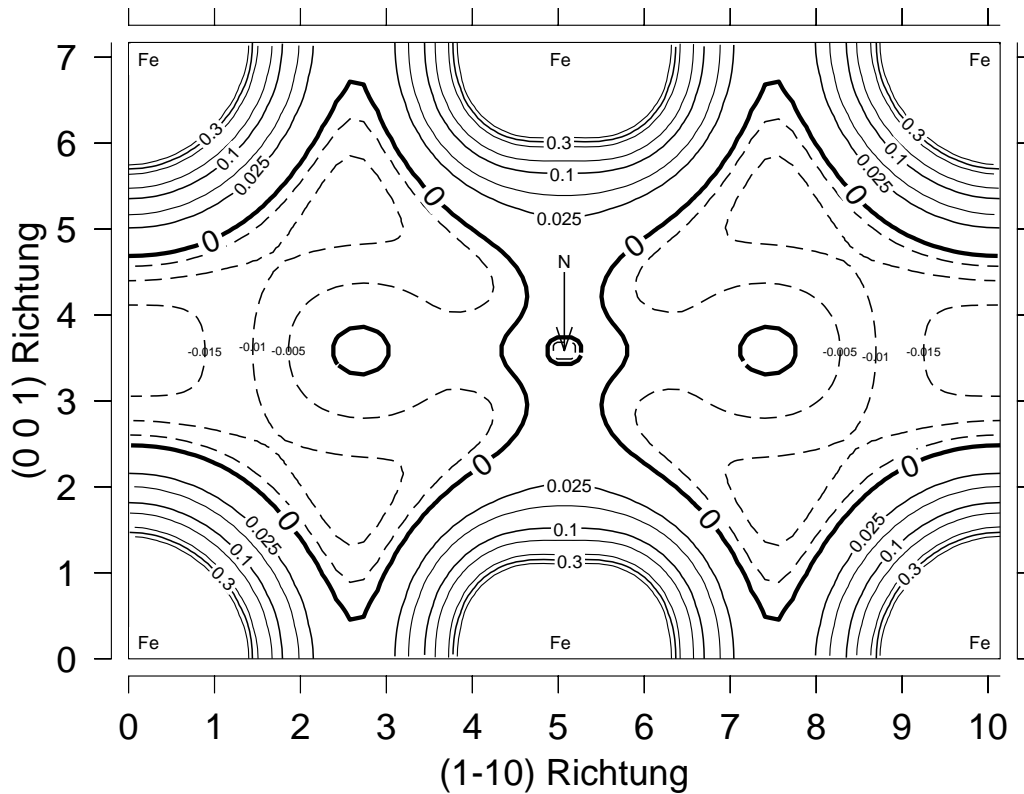


Abbildung 2.11: Darstellung der Spindichte des  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  in der (110)-Ebene. Wie im  $\gamma\text{-Fe}$  treten Bereiche im Interstitiellen auf, in denen die Minoritätsspindichte dominiert. Bemerkenswert ist, daß auch in einem kleinen Gebiet um den N-Platz herum die Minoritätsspindichte stärker vertreten ist als die Majoritätsspindichte. Wie auch in den folgenden Ladungs-/Spindichtedarstellungen wird die Ladungsdichte in Einheiten von  $\frac{e}{(\text{a.u.})^3}$  angegeben und die Einheiten auf den Achsen sind ebenfalls in a.u. angegeben. Die gestrichelten Höhenlinien zeigen Bereiche dominierender Minoritätsspindichte an.

Material	Magnetische Momente / $\mu_B$			
	Fe(0N)	Fe(2N)	Fe(3N) <sup>a</sup>	N
$\gamma$ -Fe	2.65	–	–	–
$\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N	2.73	1.97	–	-0.01
$\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N	–	1.99	–	-0.06
$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N	–	–	1.43	-0.06
FeN(NaCl)	–	–	1.15	+0.08

<sup>a</sup> Fe(6N) im FeN(NaCl)

Tabelle 2.3: Magnetische Momente in den verschiedenen Eisennitride im Muffin-Tin-Bereich. Das magnetische Moment des Fe-Atoms nimmt mit zunehmender Zahl an N-Nachbarn in Schritten von etwa  $0.5 \mu_B$  ab.

N-Atome als nächste Nachbarn; der Winkel N-Fe-N hat von  $180^\circ$  auf  $130^\circ$  abgenommen. Der Fe-N-Abstand ist mit  $2.68 \text{ \AA}$  nur unwesentlich kleiner als im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N.

Das magnetische Moment des Fe(2N) im Muffin-Tin-Bereich beträgt  $2.0 \mu_B$ , es ist also genauso groß wie das des Fe(2N) im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Dieser Wert wurde auch in anderen theoretischen Untersuchungen berechnet[43, 41]; er ist auch in guter Übereinstimmung mit Neutronenstreuexperimenten[67]. Das berechnete Hyperfeinfeld ist allerdings um etwa 10 % kleiner als das beobachtete, da in nichtkubischen Materialien neben dem Fermikontaktterm weitere Beiträge zum Hyperfeinfeld<sup>2</sup> wichtig werden können.

Die in Abbildung 2.12 dargestellte Zustandsdichte ist auch ähnlich wie die des  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N strukturiert :

Den unteren Bandkomplex bilden sechs Bänder, in denen die Fe(d)- und die N(p)-Zustände stark hybridisiert sind. Anders als im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N trennt eine kleine Bandlücke von etwa 0.8 eV diesen Bandkomplex von dem Fe(d)-Fe(d)-Bindungsbereich. Daran schließen sich die antibindenden Fe(d)-N(p)-Zustände an. Die Fermienergie trennt in den Majoritätsspinbändern den Fe(d)-Fe(d)- von dem antibindenden Fe(d)-N(p)-Bandkomplex, die reinen Fe(d)-Zustände sind im Majoritätsspinband also vollständig besetzt (starker Ferromagnet). Im Minoritätsspinband liegt die Fermienergie im Schwerpunkt des Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplexes.

Zum Verständnis der Analogie zum  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N läßt sich auf jedem Fe-Platz ein lokales d-Hybridorbital konstruieren, das einen optimalen  $\sigma$ -artigen Überlapp zu den N-Nachbarn besitzt. Dieses nimmt, ähnlich wie das  $(3z^2 - r^2)$ -Orbital

<sup>2</sup>Dabei handelt es sich um Effekte der dipolaren und der orbitalen Hyperfeinwechselwirkung.

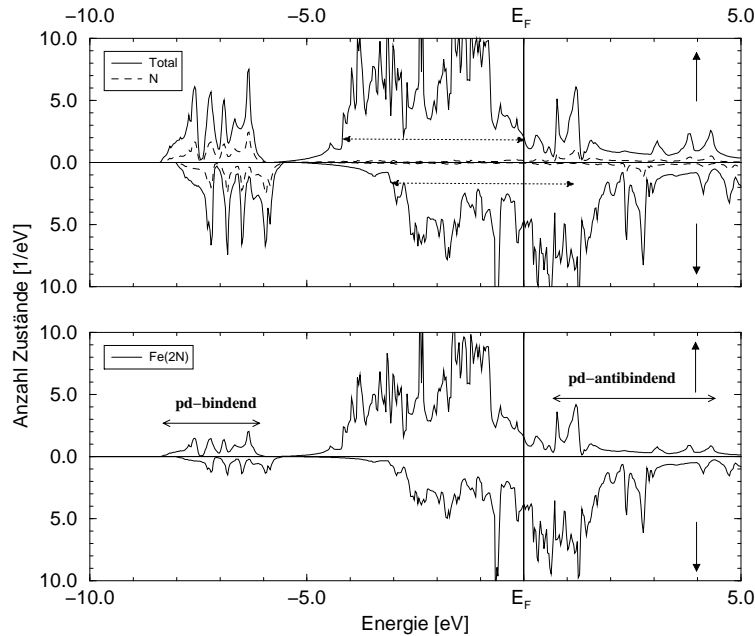


Abbildung 2.12: Die Zustandsdichte des  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  hat eine ähnliche Struktur wie die des  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ . Beachtenswert ist wieder die volle Besetzung der Fe(d)-Zustände im Majoritätsspinbereich. Der N(p)-Fe(d)-bindende Bereich ist hier durch eine Energielücke von dem Fe(d)-Fe(d)-Bereich getrennt.

im  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ , nicht an der Austauschspaltung von  $\delta E_{xc}^{AVG} = 1.5 \text{ eV}$  teil. Die Austauschspaltung der verbleibenden vier Fe(d)-Orbitale führt zu einem Moment von  $2 \mu_B$ , wobei wieder von einem voll besetzten Majoritätsspinband ausgegangen wurde.

Die Bandbreite der d-Zustände des Majoritätsspinbandes ist um  $0.8 \text{ eV}$  geringer als die der d-Zustände des Minoritätsspinbandes. In Folge dessen dominiert die Minoritätsspindichte in einigen interstitiellen Bereichen (siehe Spindichte in Abbildung 2.13). Auch das magnetische Moment des N-Atoms von  $-0.06 \mu_B$  ist antiparallel zu dem der Fe-Atome, im  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  findet man einen ähnlich großen Wert. Im  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  ist das N-Moment hingegen um eine Größenordnung kleiner. Die Ursache dieses Momentes liegt in einem Energieeffekt. Die partielle Zustandsdichte der N-Atome zeigt im bindenden N(p)-Fe(d)-Bereich des Minoritätsspinbandes ein größeres p:d-Verhältnis als im Majoritätsspinband. Dies ist auch im  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  und, in geringerem Maße, in  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  der Fall. Da die N(p)-Fe(d)-Zustände in geringerem Maße an der Austauschspaltung teilnehmen als die Fe(d)-Bänder, ist der Energieabstand zwischen N(p)-Fe(d)- und Fe(d)-Zuständen im Minoritätsspinband

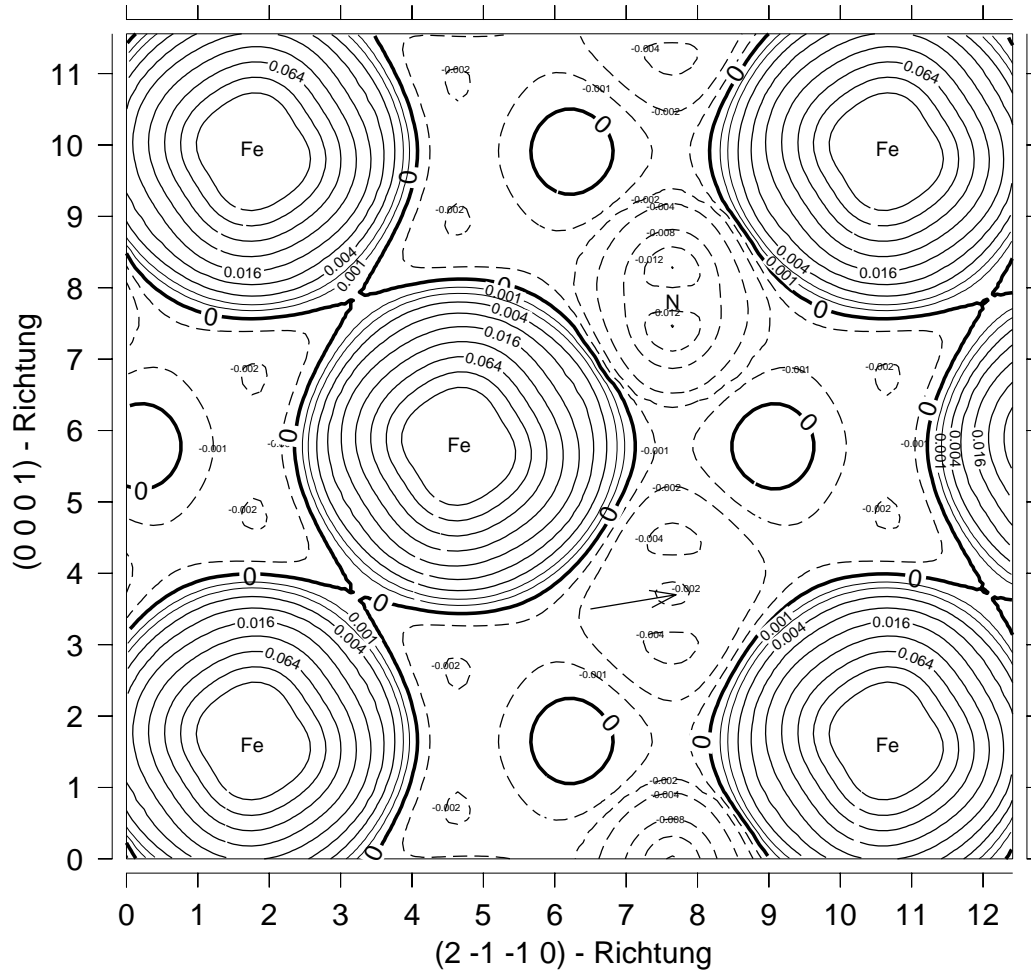


Abbildung 2.13: Dargestellt ist die Spindichte des  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$ . Im Vergleich zum  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  dominiert die Minoritätsspindichte in einem größeren Teil des interstitiellen Bereichs. Der Pfeil markiert einen Bereich starker Dominanz der Minoritätsspindichte, der von einem unter der Darstellungsebene liegenden N-Atom herrührt. Wie in allen Ladungs-/Spindichtedarstellungen wird die Ladungsdichte in Einheiten von  $\frac{e}{(\text{a.u.})^3}$  angegeben und die Einheiten auf den Achsen sind ebenfalls in a.u. angegeben. Die Ladungsdichte aufeinanderfolgender Höhenlinien unterscheidet sich um einen Faktor 2. Die gestrichelte Konturlinien markieren Bereiche dominierender Minoritätsspindichte.

größer als im Majoritätsspinband. Der größere Energienenner reduziert die Hybridisierung von Fe(d)- und N(p)-Zuständen im Minoritätsspinband. Daher überwiegt die p-Minoritätsspinkomponente am N-Platz, und es bildet sich ein negatives Moment aus.

Der Ladungstransfer vom Fe zum N entspricht dem im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, so daß die Fe-Atome eine positive Ionenladung haben. Die Ladungsdichte am Kernort ist der der Fe(2N)-Atome im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N vergleichbar. Auch hier kann der Ladungstransfer mit der Abnahme s-artiger Ladung in Verbindung gebracht werden.

### Das $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N

Im  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N werden die N-Atome so in die orthorhombisch verzerrte Fe-Teilstruktur eingebaut, daß jedes Fe-Atom drei N-Nachbarn in einem Abstand von 2.76 Å hat. Die Fe(3N)-Atome weisen ein magnetisches Moment von  $1.4\mu_B$  auf, das berechnete Hyperfeinfeld beträgt 174 kG. Experimentell wurde aber nur ein verschwindend kleines Hyperfeinfeld von 8 kG gemessen; diese Diskrepanz wird in Kapitel 2.4 detaillierter untersucht.

Die Abnahme des magnetischen Momentes kann anhand der Zustandsdichte in Abbildung 2.14 erklärt werden. Diese weist dieselbe Gliederung wie die Zustandsdichten des  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N oder  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N auf:

Die bindenden und antibindenden N(p)-Fe(d)-Zustände gruppieren sich um einen Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplex, wobei die antibindenden N(p)-Fe(d)-Zustände sowohl im Minoritäts- als auch im Majoritätsspinband unbesetzt sind. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Eisennitriden wird der Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplex von 24 Zuständen pro Spinrichtung gebildet, so daß pro Fe(3N)-Atom nur 3 d-Orbitale an der Austauschspaltung von  $\delta E_{xc}^{AVG} = 1.2\text{eV}$  beteiligt sind. Aufgrund der Abnahme von  $\delta E_{xc}^{AVG}$  gegenüber dem  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N überlappen der Fe(d)-Fe(d) und der antibindende Fe(d)-N(p)-Bandkomplex im Majoritätsspinband nahe der Fermienergie.

Eine optimal  $\sigma$ -artig zu den N-Atomen koppelnde lokale Basis aus d-Hybridorbitalen der Fe(3N)-Atome muß nun aus zwei Fe(d)-Hybridorbitalen aufgebaut sein. Da diese von der Austauschspaltung ausgeschlossen sind, ist bei voller Besetzung der Fe(d)-Fe(d)-Zustände im Majoritätsspinband ein Moment von  $1.5\mu_B$  zu erwarten. Das berechnete Moment liegt etwas unter diesem Wert, da aufgrund des Überlapps des Fe(d)-Fe(d)-Bandbereiches mit dem antibindenden Fe(d)-N(p)-Bandkomplex die Majoritätsspin-d-Bänder nicht ganz gefüllt sind. Die Abnahme des Ladungstransfers zum N belegt außerdem, daß das Reservoir an s-artiger Ladung an den Fe-Atomen erschöpft ist, und daher auch d-artige Ladung vom Fe zum N hin transferiert wird. Von diesem Ladungstransfer sind insbesondere die antibindenden Zustände an der Oberkante des Fe(d)-Fe(d)-Bindungskomplexes betroffen.

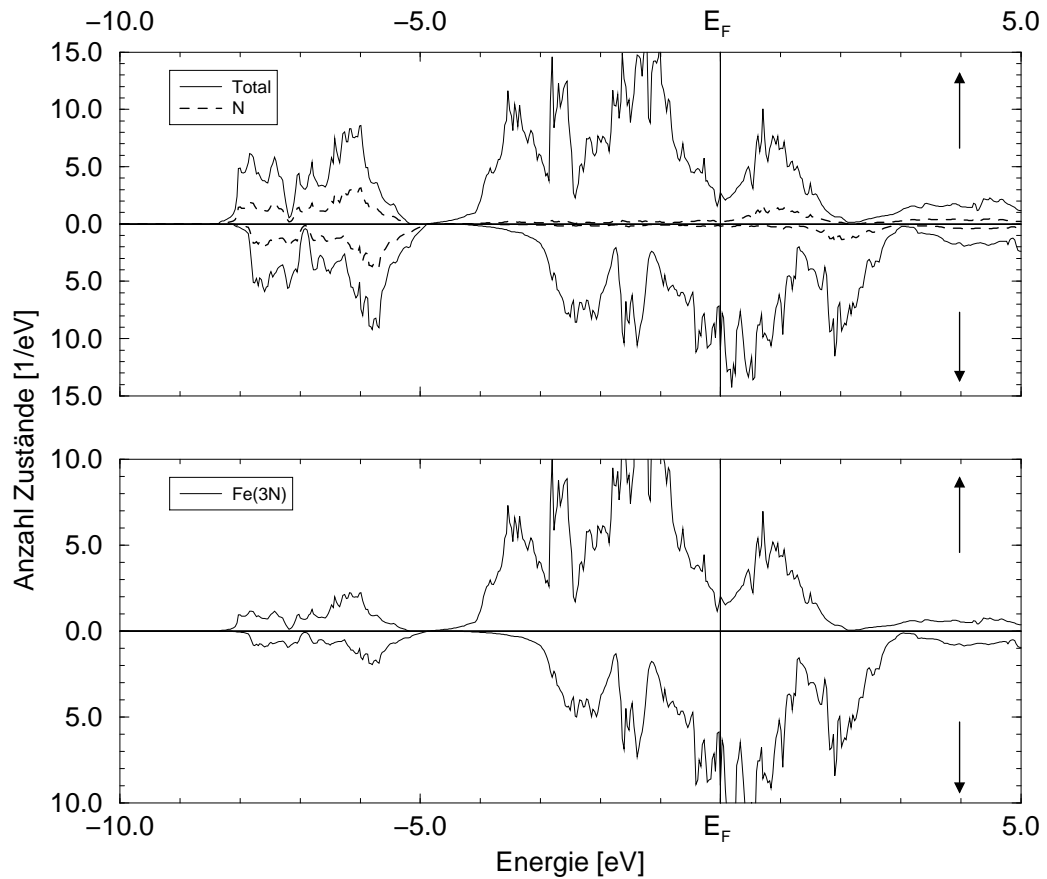


Abbildung 2.14: Die Zustandsdichte des  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  hat eine für die Eisennitride typische Struktur. Die starke Fe(d)-Beimischung zu den N(p)-Zuständen ist eine Folge der kovalenten Bindung zwischen Fe(d) und N(p)-Zuständen.

Die Bandbreiten des Fe(d)-Fe(d)-Komplexes im Majoritätsspinkomplex (4.0 eV) und im Minoritätsspinkomplex (4.3 eV) nähern sich immer weiter an. Man findet aber auch hier Bereiche in denen die Minoritätsspindichte überwiegt (siehe Abbildung 2.15). Insbesondere hat das N-Atom ein negatives Moment.

### FeN(NaCl)

In der Kochsalzstruktur sind alle Oktaederlücken mit N-Atomen besetzt. Es treten ausschließlich kantenverknüpfte Oktaederlücken auf. Jedes Fe-Atom hat 6 N-Nachbarn. Die beiden  $e_g$ -Orbitale der Fe-Atome koppeln optimal

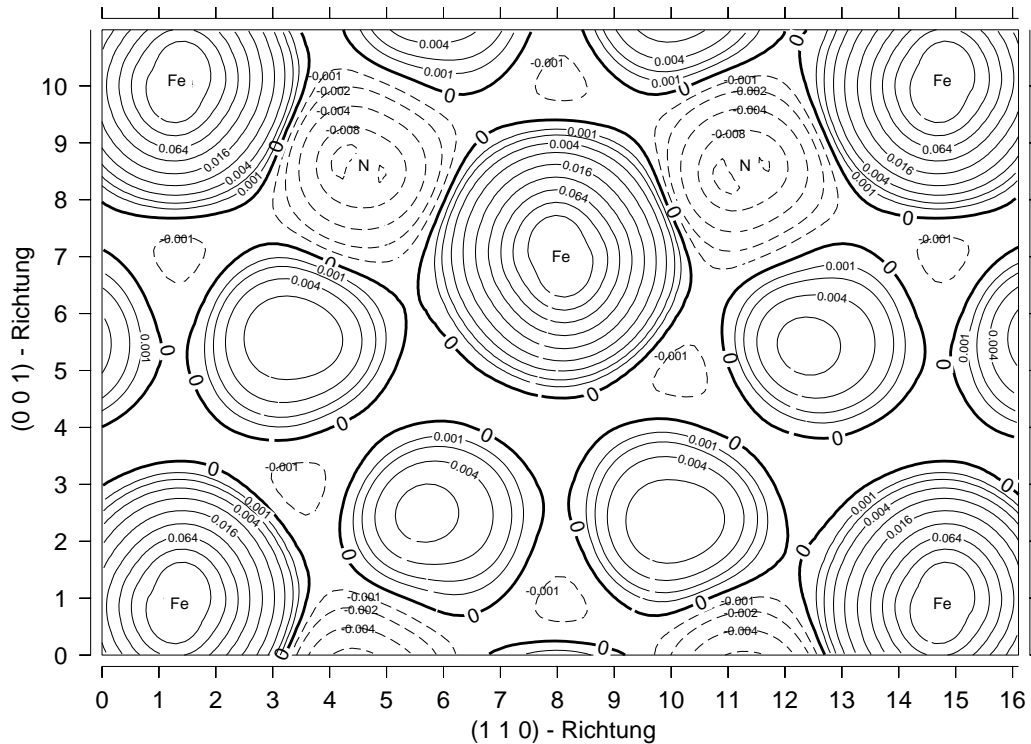


Abbildung 2.15: Spindichte des  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  in einem Schnitt durch eine Oktaederlücke der Fe-Teilstruktur. Die Einheiten wurden so wie in den übrigen Höhenliniendarstellungen gewählt. Aufeinanderfolgende Höhenlinien unterscheiden sich um einen Faktor 2.

$\sigma$ -artig an die N(p)-Zustände. Werden diese Zustände von der Austauschaufspaltung ausgeblendet, so ist bei voller Besetzung der Majoritätsspin Fe(d)-Zustände ein Moment von  $1.5 \mu_B$  zu erwarten.

Anhand der Zustandsdichte in Abbildung 2.16 ist zu erkennen, daß an der unteren Bandkante zwischen  $-8.5 \text{ eV}$  und  $-5.0 \text{ eV}$  bindenden Fe( $e_g$ )- und N(p)-Zustände stark hybridisieren. Allerdings überlappt der Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplex mit den antibindenden Fe(d)-N(p)-Zuständen sehr deutlich an der oberen Bandkante. Die Austauschaufspaltung hat verglichen mit den oben diskutierten Eisennitriden abgenommen und beträgt nur noch  $\delta E_{xc}^{\text{AVG}} = 1.0 \text{ eV}$ . Aufgrund dieser beiden Effekte sinkt das magnetische Moment an den Fe-Atomen auf  $1.2 \mu_B$  ab.

Dazu trägt auch der Ladungstransfer von  $1.1 \text{ e}$  vom Fe(6N) zum N bei. Obwohl die N-Ladung gegenüber dem  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  weiter abgenommen hat, ist die Fe-Ladung größer als im  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ . Man findet also nicht nur die vollständige

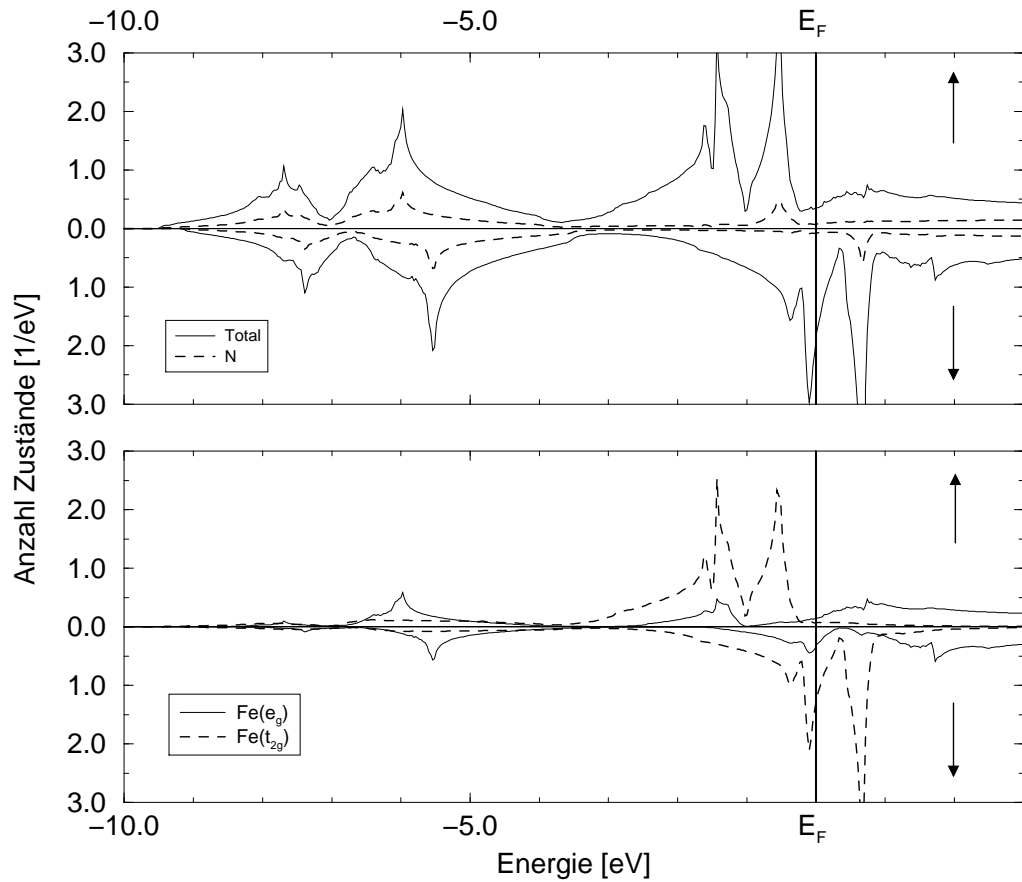


Abbildung 2.16: Zustandsdichte von FeN(NaCl). Die partielle Zustandsdichte der Fe(d)-Zustände wurde auf den Fe( $e_g$ ) und Fe( $t_{2g}$ )-Unterraum projiziert. Die Fe-N-Bindung wird im wesentlichen von den Fe( $e_g$ )-Zuständen vermittelt.



Erschöpfung der s-artigen Ladung am Fe-Atom, sondern darüber hinaus hat auch die d-artige Ladungsdichte abgenommen. Auch dieser Effekt reduziert das Fe-Moment im Vergleich zu den Erwartungen aus dem Bindungsmodell. Der Unterschied in der Bandbreite von Majoritäts- und Minoritätsspinband ist nahezu verschwunden. Die Spindichte (Abbildung 2.17) weist daher auch nur sehr kleine Bereiche dominierender Minoritätsspindichte auf. Anhand der Spindichte kann man auch deutlich erkennen, daß der Magnetismus von den  $t_{2g}$  Zuständen des Fe getragen wird. Die Isoflächen der Spindichte um ein Fe-Atom ähneln sehr stark den Isoflächen von  $t_{2g}$ -Zuständen. Am N-Atom findet man nun ein positives Moment.

### **Kurze Zusammenfassung des Bindungsmodells**

Aus den obigen Ergebnissen kann der folgende Zusammenhang zwischen magnetischem Moment am Fe-Platz und der Zahl an N-Nachbarn abgeleitet werden :

Zwischen dem Fe-Atom und seinen N-Nachbarn bildet sich eine kovalente ( $pd\sigma$ )-artige Bindung aus. Entsprechend der Zahl an N-Nachbarn sind ein oder zwei Fe-Hybridorbitale an dieser Bindung beteiligt. Diese nehmen nicht an der Austauschspaltung teil, so daß das Fe-Moment nur von den verbleibenden d-Zuständen herrührt. Bei diesen wird das Majoritätsspinband voll und das Minoritätsspinband halb besetzt.

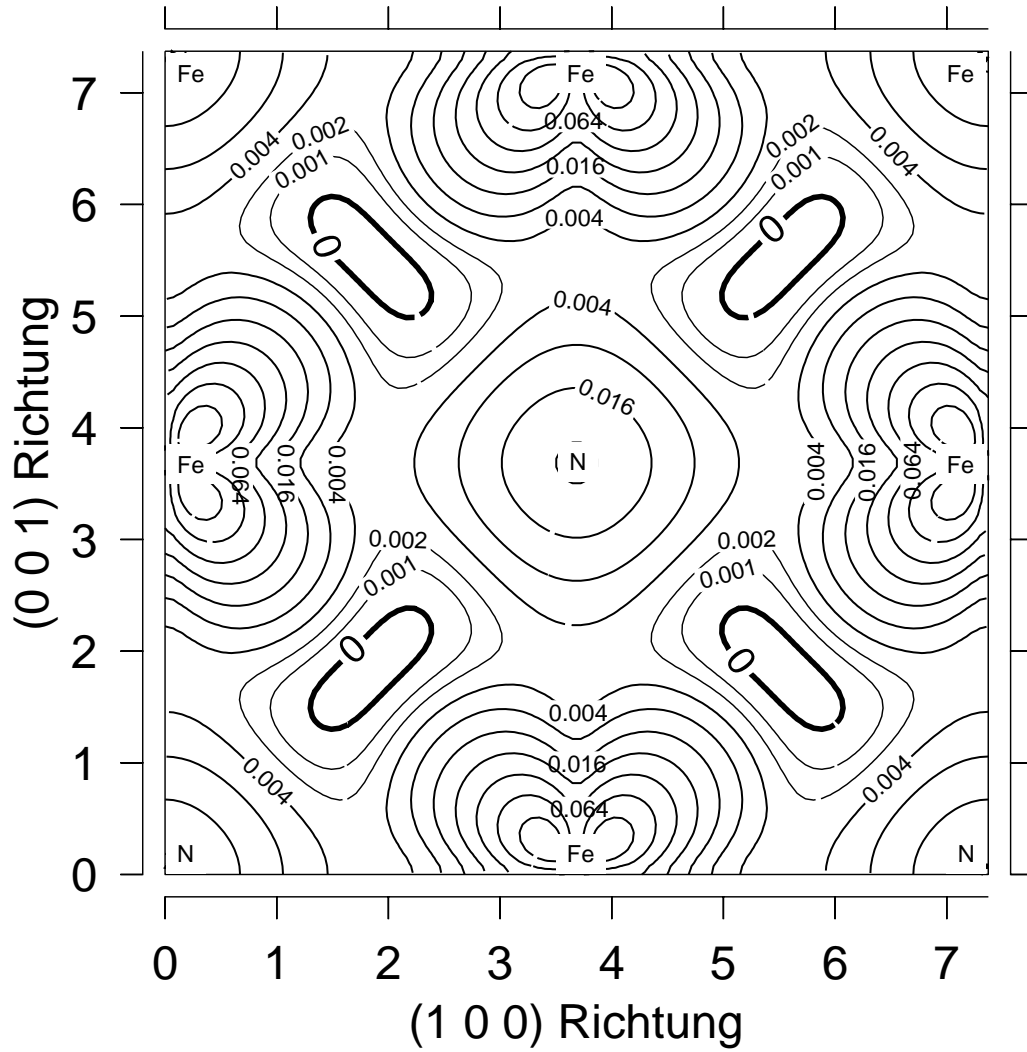


Abbildung 2.17: Spindichte des FeN(NaCl) in der (0 1 0)-Ebene. Die Einheiten wurden so wie in den übrigen Höhenliniendarstellungen gewählt. Die Winkelabhängigkeit der Spindichte in der Nähe der Fe-Atome entspricht der der  $t_{2g}$ -Zustände.

## 2.3 DFT-Rechnungen zum FeN

Mit neuen Syntheseverfahren wie dem Lasersputtering ist in den vergangenen 10 Jahren die Synthese sehr stickstoffreicher Eisennitride gelungen. Für die Zusammensetzung FeN findet man experimentell überraschenderweise, daß die Grundzustandsstruktur die ZnS-Struktur ist, bei der N in die Tetraederlücken der kubisch dichten Fe-Packung eingebaut wird[68].

Bei noch höheren N-Konzentrationen als dem FeN, wie sie in dünnen Filmen erzeugt werden können, treten FeN-Domänen in der ZnS- und in der NaCl-Struktur nebeneinander auf[69]. Während die experimentell bestimmte Gitterkonstante des FeN(ZnS) zu einem, für die Eisennitride typischen, Fe-N-Abstand von 1.87 Å führt, ist die des FeN(NaCl) außerordentlich groß und entspricht einem Fe-N-Abstand von 2.25 Å [47]. Dieser ist um 12% größer als der im  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N; im Gegensatz dazu nimmt der Fe-N-Abstand vom  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N zum  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N nur um 2.6% zu. Als Ursache für diese starke Aufweitung der Elementarzelle kommen neben Unterstöchiometrieeffekten auch magnetische Effekte in Frage. Es fehlen jedoch abschließende experimentelle Erkenntnisse darüber, ob das FeN einen paramagnetischen, einen antiferromagnetischen oder einen ferromagnetischen Grundzustand besitzt.

Diese offenen Fragen haben neben dem Verfasser auch eine ganze Reihe anderer Gruppen dazu bewogen, die elektronische Struktur und das Phasendiagramm des FeN zu untersuchen. Im Folgenden werden die Ergebnisse des Verfassers vorgestellt und mit denen der zeitgleich durchgeführten Arbeit von Filippetti et al. verglichen[48].

### Details der Gesamtenergierechnungen

Aufgrund der hohen Symmetrie der beiden Strukturen und der geringen Zahl von nur 2 Basisatomen konnten die Untersuchungen mit dem LAPW-Paket WIEN97 durchgeführt werden. Der Muffin-Tin-Radius am Fe-Platz wurde zu 1.7 a.u., der am N-Platz zu 1.5 a.u. gewählt. Diese Werte wurden sowohl beim FeN(NaCl) als auch beim FeN(ZnS) beibehalten. Der Basissatz umfaßte etwa 240 LAPWs pro Atom. Das Stützstellengitter im k-Raum wurde aus 256 k-Punkten in dem irreduziblen Teil der Brillouinzone aufgebaut. Die Wellenfunktion wurde innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln bis zu einer Drehimpulsquantenzahl von  $L=12$ , das Potential bis zu  $n=6$  entwickelt. Als Austausch- und Korrelationsfunktional kam die LDA in der Parametrisierung von Perdew und Wang zum Einsatz[57].

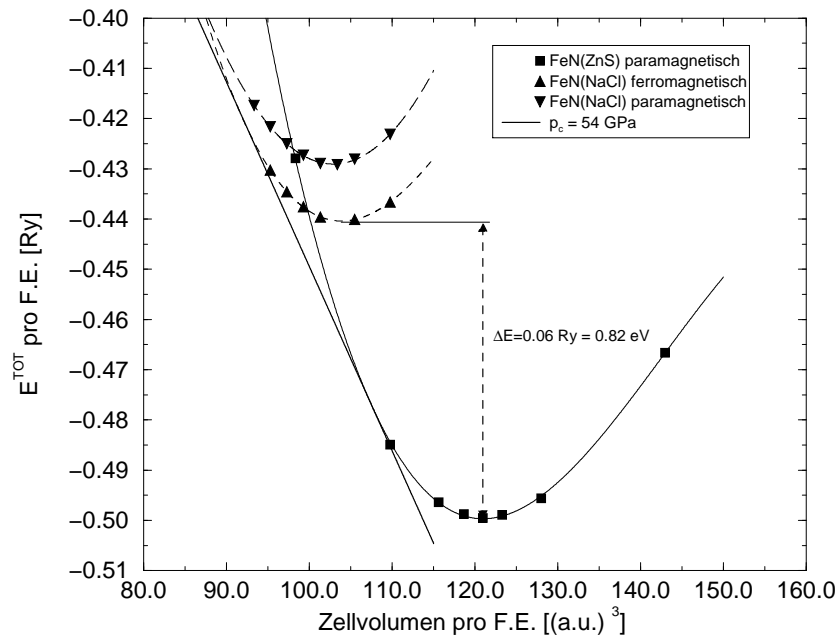


Abbildung 2.18: Berechnetes Phasendiagramm des FeN. Die Gesamtenergien wurden mit dem LAPW-Programm unter Verwendung der LDA bestimmt. Die Zustandsfunktion wurde durch die Anpassung eines Polynoms dritten Grades an die berechneten Gesamtenergien erhalten. Die eingezeichnete Tangente ist die gemeinsame Tangente für einen Phasenübergang unter Druck von der ZnS in die NaCl-Struktur.

### 2.3.1 Phasendiagramm des FeN

In Abbildung 2.18 ist die Gesamtenergie der Einheitszelle gegen das Zellvolumen für FeN in der Kochsalz- (FeN(NaCl)) und in der Zinkblendestruktur (FeN(ZnS)) aufgetragen. In der Zinkblendestruktur ist ein ferromagnetischer Zustand bei den untersuchten Volumina nicht stabil und eine vergleichbare  $E(V)$ -Kurve wäre nur mit einer Fixed-Spin-Moment-Rechnung zugänglich. Der paramagnetische Zustand der Zinkblendestruktur hat eine Gleichgewichtsgitterkonstante von  $a=7.85$  a.u., die experimentelle Gitterkonstante ist, wie für LDA-Untersuchungen typisch, um 3.5 % größer. Die Gesamtenergie der Zinkblendestruktur beim Gleichgewichtsvolumen liegt um etwa 8.2 eV unter der des ferromagnetischen FeN(NaCl).

Unter Druck geht das FeN(ZnS) in das FeN(NaCl) über. Der Übergangsdruck kann durch eine thermodynamische Tangentenkonstruktion bestimmt werden [70] und beträgt 54 GPa.

	Vorliegende Arbeit	Referenz [48]
$a_0$ (Ferromagnetisch) / a.u.	7.46	7.55
$a_0$ (Paramagnetisch) / a.u.	7.44	7.52
$E_{\text{Kond}}^{\text{LDA}}$ / eV	0.15	0.09
$M$ / ( $\mu_{\text{B}}$ /Fe)	1.40	1.65

Tabelle 2.4: Vergleich der in dieser Arbeit berechneten Gitterkonstanten  $a_0$  und magnetischen Kondensationsenergie  $E_{\text{Kond}}^{\text{LDA}}$  des FeN(NaCl) mit den Ergebnissen von Filippetti et al.[48]. Das angegebene Moment  $M$  ist das Moment pro Fe-Atom in der Einheitszelle, das magnetische Moment im Muffin-Tin-Bereich ist kleiner. In der vorliegenden Arbeit beträgt es  $1.15 \mu_{\text{B}}$ , Filippetti et al. machen hierzu keine Angaben.

Als magnetisches Moment der Fe-Atome im FeN(NaCl) bei der berechneten Gleichgewichtsgitterkonstanten findet man die in Abschnitt 2.2 angegebenen  $1.2 \mu_{\text{B}}$ . Das Moment nimmt unter Druck stark ab und verschwindet bei Gitterkonstanten unterhalb von  $7.05$  a.u. Die ferromagnetische FeN(NaCl)-Phase geht dann in die paramagnetische über.

Filippetti et al. haben die Grundzustandseigenschaften des FeN(NaCl) im Rahmen der DFT unter Verwendung ultraweicher Pseudopotentiale untersucht[48]. Die in Tabelle 2.4 zusammengefaßten Ergebnisse für die Gitterkonstante des FeN(NaCl), das magnetische Moment und die Kondensationsenergie belegen eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden Studien. Insbesondere sind die berechneten Gitterkonstanten um  $12\%$  kleiner als die beobachteten. Die beobachtete Gitterkonstante ist auch um  $8\%$  größer als die der relativ offenen FeN(ZnS)-Struktur. Filippetti et al. haben auch drei antiferromagnetische Konfigurationen untersucht, um der Frage nachzugehen, ob eine antiferromagnetische Phase des FeN(NaCl) in einer Einheitszelle deutlich größeren Gleichgewichtsvolumens kristallisiert. Keine der untersuchten Konfigurationen besitzt jedoch eine größere Gitterkonstante als die ferromagnetische Phase. Vermutlich ist die außergewöhnliche Größe der beobachteten Gitterkonstanten also keine Folge des Magnetismus. Der Ursache für die Stabilität des FeN in der ZnS-Struktur gegenüber der NaCl-Struktur wird im folgenden Abschnitt nachgegangen.

### 2.3.2 Die elektronische Struktur des FeN(ZnS)

Die Stabilität der FeN(ZnS)-Struktur hat ihre Ursache in der chemischen Bindung. Daher soll im Folgenden die Bindungssituation im FeN(NaCl) mit der

im FeN(ZnS) verglichen werden. Im Vordergrund steht die Frage, wie sich die tetraedrische Koordination des N-Atoms in der ZnS-Struktur auf die Fe-N-Bindung auswirkt. Da die elektronische Struktur des FeN(NaCl) in Kapitel 2.2 diskutiert wurde, beschränkt sich das Folgende auf das FeN(ZnS). Abbildung 2.19 zeigt einen Ausschnitt aus der Zustandsdichte des FeN(ZnS). Die N(2s)-Zustände liegen außerhalb des Darstellungsbereichs, bei etwa -15 eV. Der dargestellte Ausschnitt aus der Zustandsdichte gliedert sich in drei Bereiche :

- Bereich I von -8 eV bis -4.5 eV : Anhand der partiellen Zustandsdichte läßt sich dieser Komplex von Bändern als bindender N(p)-Fe( $t_{2g}$ )-Bereich charakterisieren. Im Gegensatz zur NaCl-Struktur bedingt die tetraedrische Koordination des N-Atoms eine  $\sigma$ -artige Koppelung zwischen den N(p)- und den Fe( $t_{2g}$ )-Zuständen. Die Fe( $e_g$ )-Zustände dominieren im
- Bereich II zwischen -2.5 eV und -0.5 eV. Hier liegt nur eine verschwindende Hybridisierung von Fe- und N-Zuständen vor. Die  $e_g$ -artigen Wellenfunktionen des Fe können erst mit ihren dritten Nachbarn einen  $\sigma$ -artigen Überlapp eingehen, so daß die Bandbreite der Fe( $e_g$ )-Bänder gering ist. Die Metall-Metall-Wechselwirkung ist also nicht sehr stark.
- Der Bereich III oberhalb von -0.5 eV ist im wesentlichen von den anti-bindenden Fe( $t_{2g}$ )-N(p)-Zuständen geprägt. Nur an der unteren Bandkante sind noch Fe( $e_g$ )-Zustände beigemischt.

Die Fermienergie liegt bei 0 eV in der abfallenden Flanke einer Spitze der Zustandsdichte. Da die Fermienergie in einem Bereich geringer Zustandsdichte liegt, ist nach dem Stonerkriterium keine Instabilität gegenüber einer ferromagnetischen Ordnung zu erwarten. Werden energetisch höherliegende Zustände im Majoritätsspinband besetzt, so liegt die Fermienergie bei typischen Austauschspaltungen im Minoritätsspinband in einer Spitze der Zustandsdichte. Damit wäre eine starke Zunahme der kinetischen Energie verbunden, die kaum durch die Abnahme an Austauschenergie zu kompensieren wäre. Daher stellt sich bei den betrachteten Volumina auch keine ferromagnetische Lösung für das FeN(ZnS) ein.

Die Ursache für die Stabilität der ungewöhnlichen Besetzung der Tetraederlücke mit N im FeN, kann durch die Analyse eines einfachen Tight-Binding-Modells verstanden werden, das nur die  $\sigma$ -artigen Koppelungen zu den nächsten Nachbarn berücksichtigt. In der ZnS-Struktur bilden die  $t_{2g}$ -Zustände des Fe-Atoms drei  $\sigma$ -bindende Zustände mit den N(p)-Orbitalen.

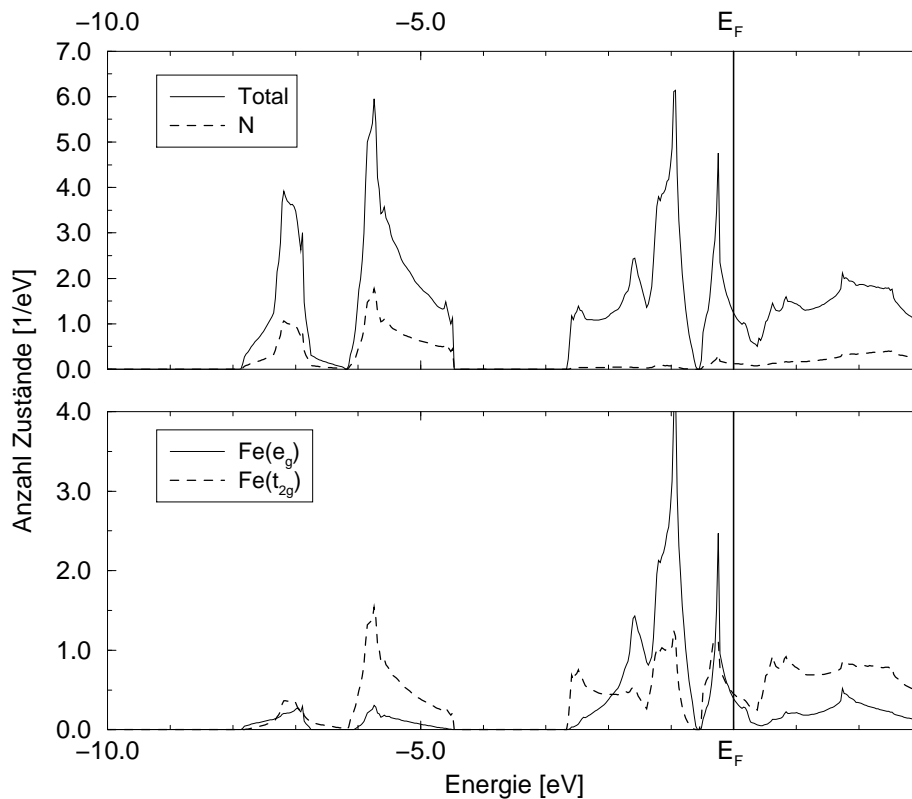


Abbildung 2.19: Zustandsdichte FeN(ZnS). Die starke Hybridisierung der Fe( $t_{2g}$ )-Zustände mit den N(p)-Zuständen stabilisiert die ZnS-Struktur gegenüber der NaCl-Struktur.

Die  $e_g$ -Zustände sind nichtbindende Zustände; die antibindenden  $t_{2g}$ -Zustände liegen energetisch über diesen. Es ist nur ein antibindender  $t_{2g}$ -Zustand besetzt.

In der NaCl-Struktur bilden die  $e_g$ -Zustände zwei  $\sigma$ -bindende Zustände mit den N(p)-Orbitalen. Die  $t_{2g}$ -Zustände sind in einem reinen  $\sigma$ -Modell nichtbindend, in einem erweiterten Modell dagegen  $\pi$ -bindend, und tragen daher nur in geringem Maße zur Bindung bei. Auch in der NaCl-Struktur ist ein antibindender Zustand besetzt.

Vergleicht man im Rahmen des  $\sigma$ -Modells die Zahl der besetzten bindenden und antibindenden Zustände in den beiden Strukturen, so ist in der ZnS-Struktur ein bindender Zustand mehr besetzt als im FeN(NaCl). Die effizientere kovalente Fe-N-Bindung in der ZnS-Struktur stabilisiert also die ZnS-Struktur gegenüber der NaCl-Struktur.

## 2.4 Zum Grundzustand des $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N

Die LAPW-Rechnungen in Kapitel 2.2 ergaben für das  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N in der experimentellen Kristallstruktur einen ferromagnetischen Grundzustand, dessen magnetisches Moment am Fe-Atom von  $1.35 \mu_B$  gut vom dem Bindungsmodell beschrieben wird. Andererseits zeigt eine ganze Reihe experimenteller Arbeiten, daß das  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N oberhalb einer Temperatur von 9 K paramagnetisch ist [52, 49]. Der magnetische Charakter des Grundzustandes unterhalb von 9 K ist noch nicht geklärt. Es werden sowohl paramagnetische [52] als auch antiferromagnetische Zustände mit magnetischen Momenten zwischen  $0.1$  und  $0.2 \mu_B$  [49] diskutiert. Ein ferromagnetischer Grundzustand mit einem Moment von  $1.35 \mu_B$  ist jedoch auszuschließen.

Vergleicht man die berechnete Gesamtenergie einer Einheitszelle bei experimentellem Volumen im paramagnetischen Zustand mit der im ferromagnetischen Zustand, so beträgt die Kondensationsenergie<sup>3</sup>  $E_{\text{Kond.}}^{\text{LDA}} = -0.25 \text{ eV/F.E.}$  Diese Kondensationsenergie wurde auch von Matar und Mohn in einer ASW-Rechnung bei vergleichbar großem Zellvolumen erhalten [44].

Bekanntermaßen ist das Zellvolumen eines paramagnetischen Zustandes aber deutlich kleiner als das des ferromagnetischen Zustandes. Die Besetzung antibindender Zustände in der ferromagnetischen Phase führt zu einer Vergrößerung des interatomaren Abstandes. Da die Bandbreite eines Ferromagneten unter Druck größer wird, kann, im Sinne eines Stoner-Modells, der ferromagnetische Zustand oberhalb eines kritischen Drucks nicht mehr stabilisiert werden. Es findet dann ein Übergang in den paramagnetischen Zustand statt. Aufgrund dieser großen Bedeutung des Zellvolumens für den magnetischen Charakter des Grundzustandes ist eine Relaxation des Volumens notwendig, um Aussagen über den Magnetismus im Grundzustand machen zu können.

Bei Größen, die stark vom Zellvolumen abhängen, kann es sinnvoll sein, neuere Austausch-/Korrelationsfunktionale zu verwenden, in denen das 'Overbinding' der LDA korrigiert wird. Daher wurde die oben skizzierte Rechnung auch mit dem GGA-Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof [15] durchgeführt.

### Details der Gesamtenergierechnungen

Die orthorhombische Einheitszelle des  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N enthält 8 Fe-Atome und 4 N-Atome, also 4 Formeleinheiten des  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N. Aufgrund der hohen Zahl an Ato-

---

<sup>3</sup> $E_{\text{Kond.}} = E_{\text{Ferro}}^{\text{Tot.}} - E_{\text{Para}}^{\text{Tot.}}$



men in der Basis wurden die Rechnungen zum  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N mit dem Programmpaket VASP durchgeführt. Die verwendeten ultraweichen Pseudopotentiale für das Fe und den N sind in Anhang C beschrieben. Bei der Relaxation des Volumens sind auch die 4 inneren Strukturparameter sowie das  $c/a$  und das  $b/a$ -Verhältnis der orthorhombischen Einheitszelle zu relaxieren. Es wurde für eine Reihe von Volumina die Struktur in dem vorgegebenen Volumen relaxiert und die Gesamtenergie der Struktur berechnet. Dazu wurde ein Basisatz von 170 ebenen Wellen je Atom benutzt. Zur Kontrolle des Ergebnisses wurden die Strukturparameter, das Zellvolumen und die Zellform simultan relaxiert. Beide Vorgehensweisen ergaben dieselben Grundzustandsvolumina. Auch die Zellformen und die Strukturparameter waren im Rahmen der numerischen Genauigkeit identisch.

Das Stützstellengitter im  $k$ -Raum wurde aus einem (8 8 8) Monkhorst-Pack-Gitter entwickelt. Für das jeweilige Volumen minimaler Energie wurde die Konvergenz der Rechnung mit einem (12 12 12) Gitter überprüft. Anhand des berechneten Druckes konnte sichergestellt werden, daß bei den dichteren Netzen im  $k$ -Raum kein anderes Volumen energetisch günstiger wird.

### Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 2.20 zeigt die unter Verwendung der LDA berechnete  $E(V)$ -Kurve. Die ferromagnetische Phase ist bei größeren Zellvolumina als  $98 \text{ \AA}^3$  energetisch günstiger als die paramagnetische. Unterhalb von etwa  $98 \text{ \AA}^3$  laufen die beiden Kurven ineinander, da, wie oben beschrieben wurde, bei diesem niedrigen Zellvolumen der ferromagnetische Grundzustand nicht mehr stabil ist. Das Grundzustandsvolumen der paramagnetischen Phase beträgt  $102.7 \text{ \AA}^3$ , das der ferromagnetischen Phase  $104.3 \text{ \AA}^3$ . Damit unterscheiden sich das berechnete Gleichgewichtsvolumen und der experimentellen Wert von  $119.8 \text{ \AA}^3$  um etwa 13% voneinander, während erfahrungsgemäß das LDA-Volumen um weniger als 5% kleiner als das experimentelle ist. Die großen Abweichungen von den experimentell sehr genau bestimmten  $c/a$  und  $b/a$ -Verhältnissen sind ebenfalls sehr ungewöhnlich.

Um sicherzustellen, daß diese Veränderungen der Zellform nicht die Ursache für die Stabilität des ferromagnetischen Grundzustandes sind, wurde die obige Rechnung für festgehaltene  $c/a$  und  $b/a$ -Verhältnisse wiederholt. Der Energieverlauf ist praktisch identisch und die so berechneten Gleichgewichtsvolumina unterscheiden sich nur geringfügig (um 0.1%) von den oben bestimmten. Die Veränderung der Zellparameter hat also keinen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität des ferromagnetischen Grundzustandes. Bestimmt man nun die Kondensationsenergie, so ergibt sich für die LDA-

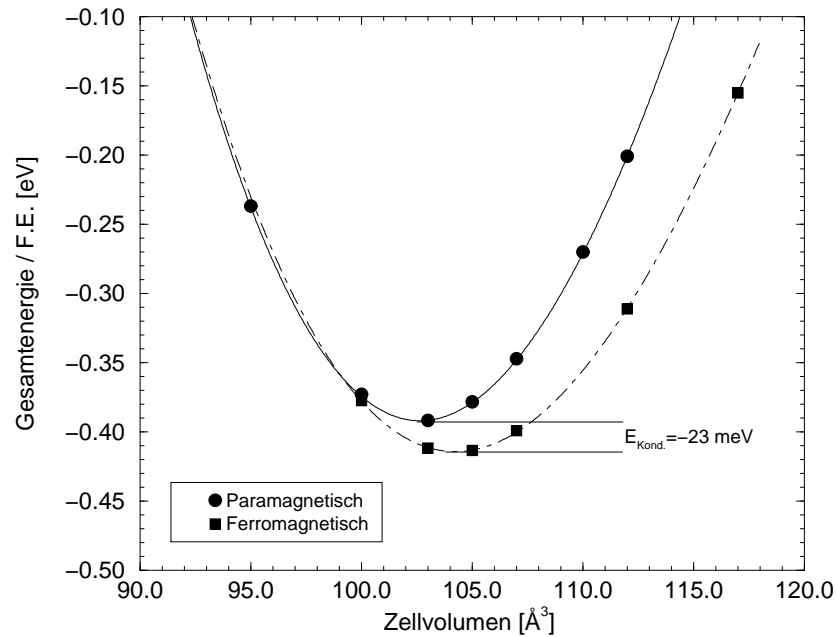


Abbildung 2.20: Berechnete  $E(V)$ -Kurve des  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  unter Verwendung der LDA. Zur vorgegebenem Zellvolumen wurden die Lageparameter und die Gitterkonstanten variiert. Die Kondensationsenergie  $E_{\text{Kond.}}^{\text{LDA}}$  beträgt  $-23 \text{ meV} / \text{F.E.}$

Rechnungen ein Wert von  $E_{\text{Kond.}}^{\text{LDA}} = -23 \text{ meV}$  pro Formeleinheit. Dies ist deutlich weniger als die oben angegebenen  $-0.25 \text{ eV}$  für die unrelaxierte Einheitszelle.

Die  $E(V)$ -Kurve aus der GGA-Rechnung weist deutliche Unterschiede zur LDA-Rechnung auf (Abbildung 2.21). Wie in der LDA, so ist auch in der GGA-Rechnung der ferromagnetische Zustand stabiler. Allerdings beträgt die Kondensationsenergie  $E_{\text{Kond.}}^{\text{GGA}} = -256 \text{ meV}$  pro Formeleinheit, also etwa das zehnfache des LDA-Wertes. Infolgedessen wird die Stabilität der paramagnetischen Phase erst bei höheren Drücken als unter Verwendung der LDA vorhergesagt.

Das Gleichgewichtsvolumen beider Phasen ist in der GGA deutlich größer als in der LDA; für die paramagnetische Phase liegt es bei  $109.4 \text{ Å}^3$ , für die ferromagnetische  $114.2 \text{ Å}^3$ . Es bleibt jedoch anzumerken, daß das  $c/a$ - und das  $b/a$ -Verhältnis in der GGA ebenfalls schlecht beschrieben wird.

Besonders auffällig ist bei diesen Ergebnissen, daß die Verwendung der GGA zu einer starken Stabilisierung der ferromagnetischen Phase führt. Um aus-

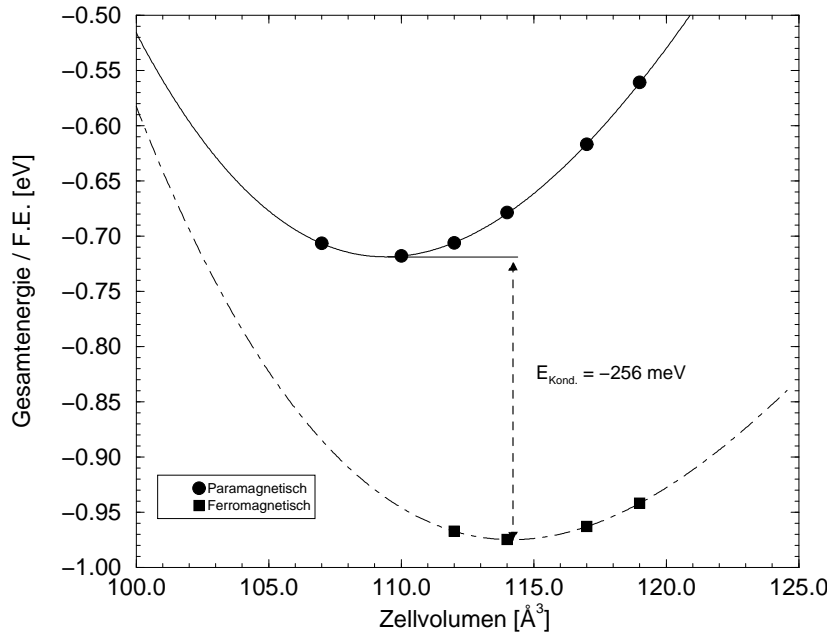


Abbildung 2.21: Berechnete  $E(V)$ -Kurve des  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N unter Verwendung der GGA. Die Kondensationsenergie  $E_{\text{Kond.}}^{\text{GGA}}$  beträgt -256 meV / F.E.

zuschließen, daß dies eine Besonderheit der  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N-Struktur ist, wurden vergleichbare Rechnungen für das  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N und das FeN(NaCl) durchgeführt. Die Rechnungen für das  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N wurden sowohl mit dem Programmpaket VASP als auch mit dem Programmpaket WIEN durchgeführt, um auszuschließen, das die große Diskrepanz eine Folge des verwendeten Pseudopotentials ist. Die Rechnungen für das FeN(NaCl) wurden ausschließlich mit dem Programmpaket WIEN ausgeführt. Die berechneten Kondensationsenergien sind in Tabelle 2.5 dargestellt.

Der betragsmäßige Unterschied in der Kondensationsenergie zwischen LDA und GGA-Rechnung ist am größten im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N und im FeN(NaCl) am kleinsten, d.h. er nimmt mit dem magnetischen Moment der Einheitszelle ab. Ähnliches haben bereits Moroni et al. für Atome [18] festgestellt. Nach ihrer Erfahrung nimmt der Unterschied linear mit dem mittleren Moment des Atoms zu :

$$\Delta E_{\text{kond}} = E_{\text{Kond}}^{\text{GGA}} - E_{\text{Kond}}^{\text{LDA}} \approx 60 \text{ meV} / \mu_{\text{B}} \cdot (\text{Moment})$$

Die Unterschiede in den Kondensationsenergien der Eisennitride entsprechen ebenfalls näherungsweise einem linearen Zusammenhang. Der Unterschied

Verbindung	$(E_{\text{Kond.}}/\text{F.E.})/\text{meV}$		$(M(\text{Zelle}) / \text{F.E.}) / \mu_{\text{B}}$	
	LDA	GGA	LDA	GGA
$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$	-670	-1350	9.2	9.5
$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	-23	-256	3.0	3.2
$\text{FeN}(\text{NaCl})$	-154	-244	1.4	1.5

Tabelle 2.5: In der Tabelle sind die berechneten Kondensationsenergien von  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ ,  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  und  $\text{FeN}(\text{NaCl})$  zusammengefaßt. Alle Rechnungen wurden sowohl unter Verwendung der LDA als auch der GGA aus [15] durchgeführt. In den Verbindungen nimmt die magnetische Kondensationsenergie durch Verwendung der GGA zu. Der Unterschied in der Kondensationsenergie nimmt mit dem Moment  $M$  der Einheitszelle ab.

zwischen den LDA- und den GGA-Rechnungen im  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  ist also als durchaus typisch anzusehen. Damit stellt sich natürlich auch die Frage, in wie weit die GGA-Funktionale eine bessere Beschreibung magnetischer Materialien erlauben. Ähnliche Probleme wurden auch schon in [59, 14] festgestellt.

Die Frage nach dem theoretischen Grundzustand des  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  kann hier nicht abschließend beantwortet werden. Aufgrund der hier dargestellten Ergebnisse scheint jedoch sicher zu sein, daß die DFT unter Verwendung der derzeit bekannten Austausch-/Korrelationsfunktionale einen ferromagnetischen Grundzustand vorhersagt, der im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen steht.

## 2.5 Untersuchungen zum Ferromagnetismus in der $\epsilon$ -Phase

Unterhalb von  $T=573$  K umfaßt die  $\epsilon$ -Phase die Zusammensetzungen von  $\text{Fe}_3\text{N}_{1.0}$  bis hin zu  $\text{Fe}_3\text{N}_{1.48}$ . In diesem Zusammensetzungsbereich bilden die Fe-Atome das Motiv einer hexagonal dichten Packung mit den Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ . Die Oktaederlücken dieser Packung sind in Ebenen senkrecht zur  $c$ -Achse angeordnet; der Abstand zweier solcher Ebenen beträgt gerade  $\frac{1}{2} \cdot c$ . Die Oktaederlücken liegen in  $c$ -Richtung direkt übereinander und bilden so ein einfach hexagonales Gitter.

Obwohl die Struktur in der Raumgruppe  $P6_322$  beschrieben werden kann, ist die N-Beladung einfacher in der Untergruppe  $P312$  zu diskutieren, da diese ebenfalls eine Untergruppe der Raumgruppe der idealen  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Struktur ist. Die Fe-Atome besetzen die 6l-Plätze und im  $\text{Fe}_3\text{N}_{1.0}$  besetzen 2 N-Atome die Positionen A1 und B2. Die Kristallstruktur und die N-Positionen sind

in Abbildung 2.22 dargestellt. Die Bezeichnung der Oktaederlücken erfolgt nach [71] und ist so gewählt, daß A, B und C drei Stränge flächenverknüpfter Oktaederlücken bezeichnen, während sich die 1 bzw. die 2 auf die Schichten kantenverknüpfter Oktaederlücken bezieht. Die Oktaederlücken A2, B1, C1 und C2 sind im idealen  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N unbesetzt.

Es ist zunächst unklar, ob bei einer Erhöhung der N-Konzentration diese unbesetzten Plätze gleichmäßig aufgefüllt werden, oder ob sich eine langreichweitige Ordnung wie in den stöchiometrischen Eisennitriden herausbildet. Berücksichtigt man, daß in den Übergangsmetallnitriden die Besetzung flächenverknüpfter Oktaederlücken vermieden wird, so stehen zur N-Beladung nur noch die C1 und die C2 Position zur Verfügung, da sowohl der A2 als auch der B1 Platz mit den bereits besetzten Plätzen flächenverknüpft ist.

In einer ersten, umfangreichen Untersuchung von Präparaten unterschiedlicher N-Konzentration konnte Jack alle Röntgenreflexe auf der Basis der Raumgruppe P312 indizieren[32]. Die Beobachtung und Indizierung von Überstruktureflexen führte zu dem Schluß, daß die N-Beladung ausschließlich unter Besetzung der C2-Position stattfindet. Daher wurde ein Auffüllmodell vorgeschlagen, bei dem eine langreichweitige Ordnung der N-Atome erhalten bleibt und die Zahl an Fe(3N)-Atomen stetig zu- und die an Fe(2N)-Atomen abnimmt.

Untersuchungen mit nahordnungssensitiven Methoden, wie z.B. der Mößbauerspektroskopie, zeigten, daß die Größe der Hyperfeinfelder der Fe-Atome typisch für die Zahl nächster N-Nachbarn ist. In einer Analyse von Mößbauerspektren durch Chen et al. wurde ein um 12% höherer Anteil an Fe(3N)-Plätzen gefunden, als nach dem Jackschen Modell zu erwarten wäre. Da außerdem auch Signale von Fe(1N)-Plätzen im Spektrum enthalten waren, schlugen Chen et al. einen Unordnungsprozeß vor, bei dem durch den Platzwechsel eines N-Atoms von einem A1 oder einem B2 Platz auf einen C-Platz derselben ab-Ebene die Zahl an Fe(2N)-Atomen zugunsten der Fe(3N) und der Fe(1N)-Atome abnimmt[52]. Darüber hinaus nimmt das magnetische Moment der Einheitszelle des Fe<sub>3</sub>N<sub>1+x</sub> bei N-Konzentrationen oberhalb von x=0.35 deutlich stärker ab, als nach dem Bindungsmodell in Kapitel 2.2 zu erwarten wäre. Weitere experimentelle Untersuchungen bestätigen sowohl das Auftreten von Fe(1N)-Atomen als auch die starke Abnahme des magnetischen Momentes [72, 73]. Der von Chen vorgeschlagene Unordnungsprozeß konnte auch im Fe<sub>3</sub>N<sub>1.0</sub> bei Temperaturen oberhalb von 475 K nachgewiesen werden[53].

Im Folgenden werden die Ergebnisse von Superzellenrechnungen für verschiedene Zusammensetzungen Fe<sub>3</sub>N<sub>1.0+x</sub> diskutiert. Insbesondere soll untersucht werden, ob die DFT-Rechnungen die starke Abnahme des magnetischen Mo-

menten der Einheitszelle für  $x > 0.35$  reproduzieren können. Außerdem wurden die Hyperfeinfelder der Fe-Atome in einer Einheitszelle der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{N}_{1.25}$  durch eine LAPW-Rechnung bestimmt. Damit wird die experimentell beobachtete Umgebungsabhängigkeit der Hyperfeinfelder anhand wohlbekannter Umgebungen überprüft. Außerdem können die berechneten Hyperfeinfelder bei der Analyse von Spektren hilfreich sein. Zur experimentellen Bestimmung der Hyperfeinfelder aus Mößbauerspektren müssen nämlich Annahmen über die Verteilung der Hyperfeinfelder gemacht werden.

### Details der Gesamtenergierechnungen

Die Superzellenrechnungen wurden mit dem Pseudopotentialprogramm VASP durchgeführt. Die verwendeten ultraweichen Pseudopotentiale entsprechen denen aus dem vorangegangenen Abschnitt. Zur Beschreibung der Zusammensetzungen  $\text{Fe}_3\text{N}_{1.0+x}$ ,  $x \in \{0.0; 0.125; 0.25; 0.375; 0.5\}$  wurden in a und b-Richtung verdoppelte Einheitszellen des  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  verwendet. Da der stickstoffreiche Zusammensetzungsbereich zwischen  $x=0.4$  und  $x=0.5$  für den Vergleich mit den Experimenten besonders interessant ist, wurde für die Zusammensetzung  $x=0.444$  eine Rechnung in einer neun-fachen Superzelle (verdreifachte Zelle in a und b-Richtung) durchgeführt.

In allen Rechnungen wurde das experimentelle Zellvolumen des stöchiometrischen  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  verwendet, das Einheitszellenvolumen wurde also nicht relaxiert, nur die Relaxation der inneren Lageparameter wurde berücksichtigt. Es zeigte sich, daß die Relaxation der Lageparameter das magnetische Moment der Zelle um weniger als 1% verändert. Daher wurde in der neunfachen Superzelle auch auf diese Relaxation verzichtet.

Die N-Atome, die zur Simulation von N-Konzentrationen oberhalb von  $\text{Fe}_3\text{N}_{1.0}$  in die Struktur eingebaut werden müssen, besetzen die C2-Positionen, so wie dies im Auffüllmodell von Jack vorgeschlagen wird. Die Berücksichtigung des Unordnungsprozesses von Chen et al. würde die Konzentration von Fe(1N)-Atomen in den verwendeten Superzellen deutlich über den experimentell beobachteten Wert von 3% erhöhen.

Für die Rechnungen wurden Basissätze mit 200 Basisfunktionen pro Atom verwendet. Das Stützstellengitter im k-Raum basiert auf einem (448)-Gitter von Monkhorst und Pack; die genaue Zahl der Stützstellen hängt von der Restsymmetrie der jeweiligen Superzelle ab. Die Konvergenz der Gesamtenergie und der magnetischen Momente in Bezug auf das Stützstellengitter wurde in Kontrollrechnungen sichergestellt.

Da es in der vierfachen Superzelle 4 C2-Positionen gibt, müßte im Prinzip ein Konfigurationsmittel über alle möglichen Besetzungsmuster der C2-Position

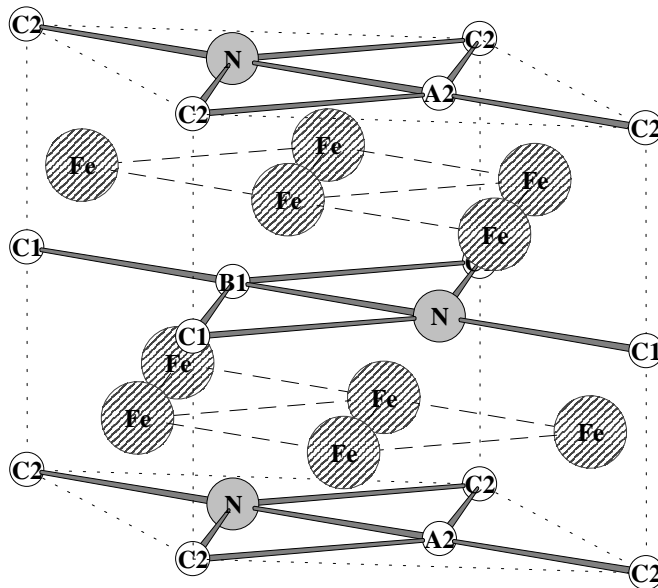


Abbildung 2.22: N-Positionen und unbesetzte Oktaederlücken in P312. Zur weiteren N-Beladung stehen die Positionen C1 und C2 zur Verfügung, die jedoch unter Vermeidung von Flächenverknüpfungen aufgefüllt werden. Das Auffüllmodell von Jack führt zu einer geordneten Zunahme der Besetzung der C2-Position.

zur vorgegebenen N-Konzentration bestimmt werden. Dies wurde für das  $\text{Fe}_3\text{N}_{1.125}$  durchgeführt. Da die Varianz der Konfigurationen im Bezug auf das Zellmoment aber unter 0.2 % lag, wurde bei den verbleibenden Zusammensetzungen auf eine Konfigurationsmittelung verzichtet.

In der LAPW-Rechnung wurden die Strukturparameter der relaxierten Zelle in der Zusammensetzung  $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}_{1.25}$  verwendet. Die Basissatzgröße beträgt 160 Basisfunktionen pro Atom; als Stützstellengitter im k-Raum konnte nur ein (224)-Gitter von Monkhorst und Pack verwendet werden. Die Wellenfunktion in den Muffin-Tin-Kugeln wurde bis zu Drehimpulsquantenzahlen von  $L=12$ , das Potential bis zu  $n=4$  entwickelt. Die Konvergenz der LAPW-Rechnungen wurde durch starke Oszillationen der Ladungs- und Magnetisierungsdichte beeinträchtigt. Um die Konvergenz der Rechnung zu erreichen, war es notwendig, das Zellmoment zunächst auf dem in der Pseudopotentialrechnung berechneten Wert festzuhalten. Nach der Konvergenz der Fixed-Spin-Moment-Rechnung wurde auch das Zellmoment freigegeben und konvergierte innerhalb von 10 Iterationen.

### 2.5.1 Das berechnete Zellmoment unter N-Beladung

In Jacks Auffüllmodell nimmt mit zunehmender N-Konzentration die Zahl an Fe(2N)-Atomen zugunsten der Zahl an Fe(3N)-Atomen ab. Verwendet man das für die stöchiometrischen Eisennitride entwickelte Bindungsmodell, so ist unter der N-Beladung eine lineare Abnahme des magnetischen Momentes pro Fe-Atom von  $2.0 \mu_B$  auf  $1.5 \mu_B$  zu erwarten.

Abbildung 2.23 zeigt das Zellmoment je Fe-Atom der USSP-Rechnungen für den Phasenbereich von  $x=0$  bis  $x=0.5$ . Das Moment nimmt, ausgehend von  $2.0 \mu_B$  bei zunehmender N-Beladung auf  $1.3 \mu_B$  ab. Der Abfall des Moments erfolgt linear in der N-Konzentration mit einer Steigung von etwa  $-1.0 \mu_B/x$ . Die Größe der magnetischen Momente der Fe-Atome ist, in Übereinstimmung mit dem Bindungsmodell, charakteristisch für die N-Umgebung und nimmt mit zunehmender Zahl an N-Nachbarn ab. In allen betrachteten Strukturen liegt das Moment an einem Fe(2N)-Platz zwischen  $2.0 \mu_B$  und  $1.8 \mu_B$ , das an einem Fe(3N)-Platz bei etwa  $1.4 \mu_B$ . Mit zunehmendem N-Partialdruck nimmt das typische Platzmoment leicht ab.

Die weitere Argumentation verläuft wie bei den stöchiometrischen Eisennitriden in Kapitel 2.2. Abbildung 2.24 zeigt exemplarisch die Zustandsdichte der Fe(d)-Zustände in  $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}_{1.25}$  von Fe-Atomen unterschiedlicher N-Koordination. Im Majoritätsspinband und auch im Minoritätsspinband des Fe(3N) hat die Zustandsdichte im bindenden N(p)-Fe(d)-Bereich gegenüber dem Fe(2N) zugenommen. Es werden zwei Orbitale von der Austauschspaltung ausgeblendet; die drei verbleibenden Fe(d)-Orbitale erzeugen gemäß des Bindungsmodells ein Moment von  $1.5 \mu_B$ . Dieses Moment wird durch 2 Effekte auf  $1.4 \mu_B$  reduziert :

- Im Majoritätsspinband überlappen der Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplex und der antibindende N(p)-Fe(d)-Bandkomplex in der Nähe der Fermienergie. Da eine Besetzung der antibindenden N(p)-Fe(d)-Zustände energetisch ungünstig ist, werden bindende Zustände im Fe(d)-Fe(d)-Bindungsbereich des Minoritätsspinbandes besetzt.
- Die Erschöpfung des s-artigen Ladungstransfers führt zum Transfer von Fe(d)-Ladung zum N-Atom. Dadurch nimmt die Besetzung der d-Zustände im Majoritätsband ab.

Die magnetischen Momente aus der LAPW-Rechnungen für das  $\text{Fe}_3\text{N}_{1.25}$  sind um etwa 5 % kleiner als die entsprechenden VASP-Resultate. Dieser Unterschied entsteht vermutlich dadurch, daß in der LAPW-Rechnung eine geringere Stützstellendichte im k-Raum und ein vergleichsweise großer Smearing-Parameter von 0.14 eV bei der Brillouinzoneintegration verwendet wurde.



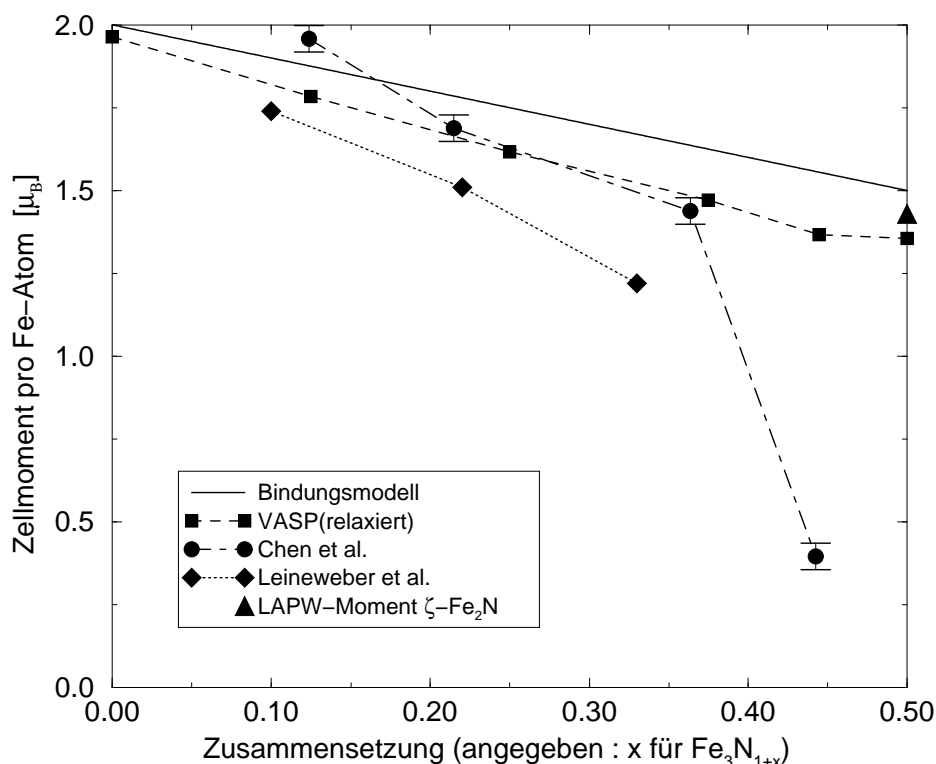


Abbildung 2.23: Dargestellt ist die Konzentrationsabhängigkeit des Zellmomentes in der  $\epsilon$ -Phase, wie sie in den Superzellenrechnungen bestimmt wurde. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von SQUID-Untersuchungen aus [52] und [74] eingetragen. Die durchgezogene Linie gibt die Abnahme des Moments wieder, die unter Berücksichtigung des Jacksches Auffüllmodells nach dem Bindungsmodell zu erwarten wäre.

Aufgrund dessen werden insbesondere im Minoritätsspinband auch Zustände oberhalb von  $E_F(T = 0K)$  besetzt, da deren Besetzung energetisch günstiger ist als die der Majoritätsspinzustände. Abgesehen davon zeigen die partiellen Zustandsdichten der LAPW-Rechnung ebenfalls die oben diskutierten Charakteristika. Die berechneten Hyperfeinfelder sind in Tabelle 2.6 zusammengefaßt. In der Superzelle treten 3 inäquivalente Fe(2N) und 3 inäquivalente Fe(3N)-Plätze auf, die sich zum Teil deutlich in ihrem Hyperfeinfeld und auch in ihrem magnetischen Moment unterscheiden.

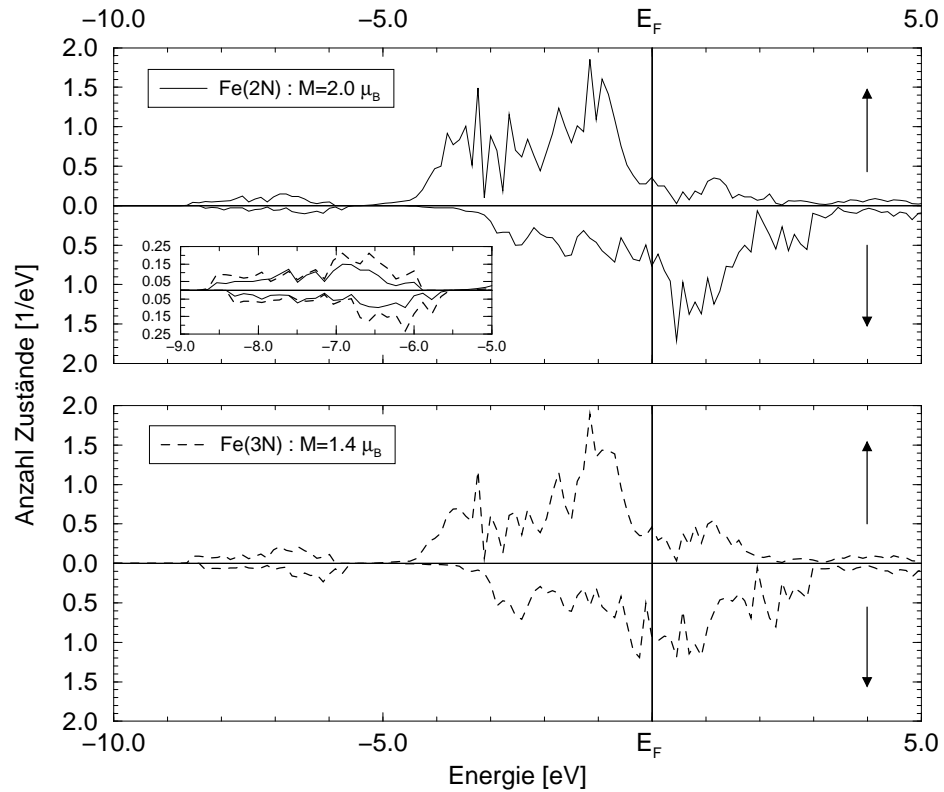


Abbildung 2.24: Partielle Fe(d)-Zustandsdichte für ausgewählte Fe(2N) und Fe(3N)-Atome in  $\text{Fe}_3\text{N}_{1.25}$ . Bemerkenswert ist die Zunahme der Zustandsdichte im N(p)-Fe(d)-bindenden Bereich des Fe(3N), der im Inset vergrößert dargestellt ist. Damit geht ein Anwachsen der Zustandsdichte im N(p)-Fe(d)-antibindenden Energiebereich einher.

### 2.5.2 Vergleich mit experimentellen Daten

Die Zellmomente pro Fe-Atom wurden von zahlreichen Gruppen im Zusammensetzungsbereich zwischen  $x=0.0$  und  $x=0.45$  gemessen [52, 72, 73, 53]. In Abbildung 2.23 sind die Ergebnisse von Chen et al. [52], sowie von Leinweber et al. [74], den berechneten Werten gegenübergestellt. In beiden Studien wurde die Magnetisierung der Proben mit einem SQUID-Magnetometer bei  $T=4.2$  K bestimmt; Chen hat zur Bestätigung der Daten auch die Ergebnisse von Mößbaueruntersuchungen verwendet und so nachgewiesen, daß die Abnahme der Fe-Momente zu der beobachteten Reduktion des Zellmomentes führt. Im Zusammensetzungsbereich zwischen  $x=0.0$  und  $x=0.35$  stimmen die gemessenen und die berechneten Daten gut überein. Die be-

rechneten Momente liegen zwischen denen der Experimente. Da für die DFT-Rechnungen das experimentelle Zellvolumen gewählt und das Zellvolumen nicht relaxiert wurde, liegen die berechneten Momente etwas höher, als dies für die theoretischen Volumina der Fall wäre. Die relativ großen Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Experimente lassen sich vermutlich darauf zurückführen, daß Leineweber et al. Proben höherer Qualität zu Verfügung standen.

Ein detaillierterer Vergleich mit den Experimenten ist mit Hilfe der berechneten Hyperfeinfeldern möglich. Sowohl Chen et al. als auch Koi et al. haben umfangreiche Mößbaueruntersuchungen der  $\epsilon$ -Phase vorgenommen[52, 75]. Die Mößbauerspektren wurden in beiden Untersuchungen mit nur einem Sextett für den Fe(2N)-Platz und 2 Sextetten für den Fe(3N)-Platz angepaßt. Chen bemerkt, daß mit diesem Ansatz versucht werden soll, die beobachtete Verteilung der Hyperfeinfeldern am Fe(3N) zu beschreiben. Die experimentellen Ergebnisse sind zusammen mit den berechneten Hyperfeinfeldern in Tabelle 2.6 aufgeführt. Die Hyperfeinfeldern von Fe(2N) und Fe(3N)-Plätzen unterscheiden sich im Mittel um etwa 80 kG; dieser Unterschied belegt, daß eine größere Zahl an N-Nachbarn zu einer starken Abnahme des Hyperfeinfeldes führt. Das mittlere berechnete Hyperfeinfeld der Fe(2N)-Atome weicht um 5 % von dem für das  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N berechneten Wert ab, das für das Fe(2N) in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N berechnete Hyperfeinfeld unterscheidet sich nur um 1.7 % von dem hier bestimmten Wert. Das mittlere Hyperfeinfeld der Fe(3N)-Plätze ist um 15 % kleiner als das, das für das stöchiometrische  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N berechnet wurde. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß das magnetische Moment der Fe-Atome aufgrund der oben beschriebenen Unzulänglichkeiten der Rechnung kleiner ist, als aufgrund der Ergebnisse der Pseudopotentialrechnungen zu erwarten wäre. Zumindest die Hyperfeinfeldern des Fe(2N) scheinen also in guter Näherung von einer Struktur auf die andere übertragbar zu sein, beim Fe(3N) sind die Unterschiede jedoch deutlich größer.

Der Unterschied zwischen den beiden Plätzen wird von den Rechnungen jedoch gut wiedergegeben. Allerdings wird die Breite der Verteilung der Hyperfeinfeldern am Fe(3N)-Platz unterschätzt. Die berechnete Breite beträgt nur 21.7 kG, während sie bei Koi 37.1 kG und bei Chen sogar 76 kG beträgt. Die Ursache für die große Breite bei Chen liegt aber in dem sehr geringen Hyperfeinfeld für den einen Fe(3N)-Platz von 66 kG, das deutlich unter dem Wert von Koi und dem der Rechnung liegt.

Aus dem Vergleich von Rechnung und experimentellen Ergebnissen ergibt sich die Frage, ob eine bessere Anpassung an die gemessenen Spektren mit einer Verteilung von Fe(2N)-Hyperfeinfeldern möglich wäre. Insgesamt sind die Ergebnisse der DFT-Rechnungen in dem Zusammensetzungsbereich bis  $x=0.35$  in guter qualitativer und quantitativer Übereinstimmung mit den Experimenten.

Fe-Platz	Hyperfeinfelder / kG		
	LAPW	Chen[52]	Koi[75]
Fe(2N)	236.1	259	256.7
	231.6		
	225.0		
Fe(3N)	136.6	66	110.2
	155.8	142	147.3
Fe(1N)	–	–	334.0

Tabelle 2.6: Vergleich der berechneten Hyperfeinfelder im  $\text{Fe}_3\text{N}_{1.25}$  mit denen aus Mößbaueruntersuchungen. Die berechneten Hyperfeinfelder an den Fe(2N)-Plätzen sind um 15% kleiner als die experimentellen Werte. Sie sind jedoch mit denen für die Fe(2N)-Plätze in den stöchiometrischen Verbindungen vergleichbar. An den Fe(3N)-Plätzen überschätzen die Rechnungen die Größe der Hyperfeinfelder und unterschätzen die Breite ihrer Verteilung.

Bei N-Konzentrationen oberhalb von  $x=0.35$  weichen die experimentellen Ergebnisse deutlich von dem linearen Verhalten der berechneten Zellmomente ab (siehe Abbildung 2.23) und zeigen einen starken Abfall des Momentes mit zunehmender N-Konzentration. Das von Chen gemessene Moment bei einer Zusammensetzung von  $x=0.44$  liegt um mehr als  $1 \mu_B$  unter dem berechneten Moment einer Superzelle vergleichbarer Zusammensetzung. Auch der Trend für die Grenzzusammensetzung  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  unterscheidet sich deutlich: Während man aus der Extrapolation der Daten von Chen ein verschwindendes Moment erwartet, ergibt die Rechnung ein Moment von  $1.35 \mu_B$ . Dies entspricht in etwa dem berechneten Moment des  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  in Abschnitt 2.2. Wie dort diskutiert wurde, wird auch im  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  der ferromagnetische Grundzustand, den die DFT-Untersuchungen vorhersagen, nicht im Experiment beobachtet. Da in beiden Strukturen die Fe-Atome dreifach von N koordiniert werden, liegt es nahe, die Ursache für die zu geringe Abnahme des magnetischen Momentes in der schlechten Beschreibung dieser Struktur durch die Rechnungen zu suchen.

Andererseits könnten für den Magnetismus in dem Zusammensetzungsbereich zwischen  $x=0.35$  und  $x < 0.5$  die Unordnungsprozesse eine große Rolle spielen, die den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt wurden. Dann wäre jedoch zu klären, warum diese Prozesse erst bei einer hohen N-Konzentration wichtig werden und wie das Auftreten von Fe(1N)-Atomen zu einer Abnahme des magnetischen Moments aller Fe-Atome führt.

## 2.6 N-Diffusion in $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N und $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N

In der Einleitung wurde schon erwähnt, daß die Diffusion des N in den Eisennitriden für den Prozeß der N-Beladung von großer Bedeutung ist, da nur durch Diffusionsprozesse eine gleichmäßige Verteilung der N-Atome im Präparat erreicht werden kann. Darüber hinaus ist ein Verständnis der N-Diffusion Voraussetzung dafür, daß der Porenbildungsprozeß in den Eisennitriden verstanden und eventuell unterbunden werden kann. Obwohl die N-Diffusion in verwandten Verbindungen wie dem R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> (R = seltene Erde) bereits intensiv untersucht wird [54], gibt es nur wenige Arbeiten zur N-Diffusion in den Eisennitriden. Im nächsten Abschnitt wird ein Verfahren aus der Literatur zur theoretischen Beschreibung von Diffusionsprozessen dargestellt. Dieses Verfahren wurde zur Untersuchung der N-Diffusion im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N und im  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N benutzt. Die Ergebnisse werden in den darauf folgenden Abschnitten dargestellt.

### 2.6.1 Theoretische Beschreibung von Diffusionsprozessen

Diffusion ist die Bewegung eines Atoms relativ zu den übrigen Atomen eines Festkörpers. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten kann zwar häufig durch ein Arrheniusgesetz

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (2.1)$$

beschrieben werden, ein theoretisches Verständnis von Diffusionsprozessen ist jedoch außerordentlich schwierig. Da die wenigen Experimente zur N-Diffusion in den Eisennitriden stets bei Temperaturen oberhalb von 800K durchgeführt wurden, beschränkt sich die folgende Darstellung auf klassische Ansätze zur Beschreibung von Diffusionsprozessen. Quantenmechanische Phänomene, wie z.B. das diskrete Energiespektrum des diffundierenden Atoms im lokalen Energieminimum oder Tunneleffekte, führen im allgemeinen nur bei tiefen Temperaturen zu deutlichen Abweichungen vom klassischen Arrheniusverhalten [76].

Auch in der klassisch-mechanischen Behandlung des Diffusionsprozesses liegt ein (3N+3)-dimensionales Vielteilchenproblem vor (N : Zahl der Gitteratome). Dabei kann man das Wirtsgitter näherungsweise durch ein effektives periodisches Potential ersetzen, in dessen Minima sich das diffundierende Atom aufhält (siehe Abbildung 2.25). Aufgrund der thermischen Fluktuationen des Wirtsgitters wirken fluktuierende Kräfte auf das Teilchen, die zu thermisch angeregten Übergängen zwischen den Potentialminima führen können.

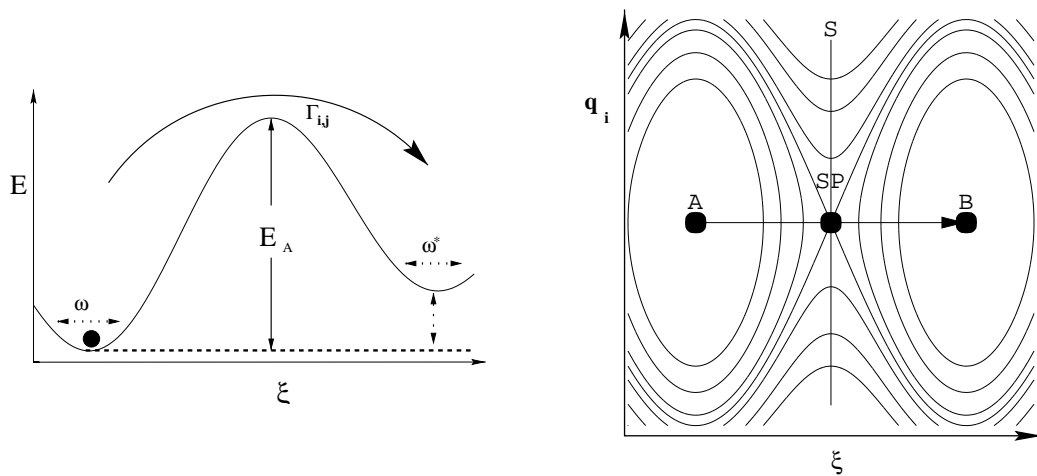


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung des Diffusionsprozesses im Profil und als Höhenliniendarstellung. Die Skizze auf der linken Seite zeigt ein diffundierendes Atom in dem effektiven Potential des Wirtsgitters. Auf der rechten Seite ist der Potentialverlauf schematisch dargestellt. Der Hoppingprozess erfolgt entlang der Reaktionskoordinate  $\xi$ , die zweite Koordinate  $q_i$  steht stellvertretend für alle übrigen Koordinaten.

Dabei sind zwei Zeitskalen von Bedeutung :

- Die Dauer  $\tau_T$  eines Übergangs zwischen zwei Minima
- Die Verweilzeit  $\tau_V$  des Teilchens im Minimum des Potentials

Wenn die Verweilzeit deutlich größer als die Übergangszeit ist, dann kann die Beschreibung des Diffusionsprozesses in zwei Teilprobleme zerlegt werden :

1. Die Bestimmung der Übergangsrate  $\Gamma_{ij}$  zwischen zwei benachbarten Plätzen  $i$  und  $j$
2. Die Berechnung der Diffusionskonstanten aus der Übergangsrate zwischen benachbarten Plätzen

Die Bestimmung der Übergangsrate ist im Rahmen der Transition State Theory (TST) möglich. Der Sprungprozess zwischen den Minima wird im Phasenraum des Systems betrachtet und als Fluß pro Teilchen durch die Sattelpunktsfläche zwischen Ausgangs- und Zielkonfiguration beschrieben. Die Beschreibung im Phasenraum beinhaltet eine ganze Reihe von Näherungen, die ausführlich in [77, 78] beschrieben und diskutiert werden. Insbesondere wird vorausgesetzt, daß der Übergang zwischen den Potentialminima durch Gleichgewichtszustände des Systems führt, d.h. die Gitterstruktur muß für

jede Konfiguration auf dem Weg zwischen den beiden Minima relaxiert sein. In diesem Fall läßt sich im Rahmen der harmonischen Näherung ein Ausdruck für die Übergangsrate angeben, der nur von der Höhe der Energiebarriere  $E_A$ , den Phononenfrequenzen der Ausgangskonfiguration  $\nu_j$  und den Phononenfrequenzen der Sattelpunktkonfiguration  $\nu'_j$  abhängt [79]:

$$\Gamma = \frac{\prod_{j=1}^{(3n-6)} \nu_j}{\prod_{j=1}^{(3n-7)} \nu'_j} \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (2.2)$$

Dieser Formalismus erlaubt die Berechnung der Übergangsrate mit Hilfe statischer DFT-Rechnungen, oder auch unter Verwendung klassischer Potentiale. Einige Rechnungen dieser Art in einfachen Metallen [80] oder in Halbleitern [81] belegen die Anwendbarkeit dieser Methode, es zeigt sich jedoch auch, daß insbesondere die Bestimmung der Phononenfrequenzen sehr viel Rechenzeit erfordert.

Die Struktur des Ausdrucks für  $\Gamma$  als Produkt aus einer Exponentialfunktion und einer 'Versuchsfrequenz' legt jedoch nahe, den exakten Ausdruck für die Versuchsfrequenz durch die Frequenz einer typischen Gitterschwingung, z.B. die Frequenz eines optischen Phonons am Gammapunkt, abzuschätzen. Der Vorfaktor kann jedoch um einen Faktor 5 oder mehr größer als die höchste Phononenfrequenz des Materials sein [81]. In den Eisennitriden wäre die Bestimmung der Phononenfrequenzen ebenfalls sehr aufwendig gewesen, da die Schwingungen zu irreduziblen Darstellungen gehören, die bis zu viermal in der Ausreduktion auftreten. Daher wurde in dieser Arbeit die Frequenz durch die Frequenz einer Schwingung in Richtung des Diffusionspfades abgeschätzt. Eine Studie, in der die so berechnete Übergangsrate mit der aus der vollen TST und der aus einer molekulardynamischen Simulation für Lennard-Jones-Potentiale verglichen wurde, ergab Unterschiede, die von ähnlicher Größenordnung waren wie die bei Abschätzung des Vorfaktors durch die Frequenzen optischer Phononen [82].

Da in den Experimenten zur Diffusion in den Eisennitriden nur die Diffusionskoeffizienten, nicht aber die Aktivierungsenergie oder der Vorfaktor  $D_0$  gemessen wurde, wurde zum Vergleich mit den Experimenten aus der Übergangsrate die Diffusionskonstante bestimmt. Dazu kann man die Brownsche Bewegung eines Teilchens auf einem Gitter betrachten, wobei die Übergangsrate zwischen zwei Gitterplätzen die oben berechnete ist. Zur Diffusionskonstanten tragen alle Platzwechselmechanismen i bei; aus der Über-

gangsrate  $\Gamma_i$ , dem Entropieterm  $e^{S_i}$ , der Sprungdistanz  $s_i$  und dem Geometriefaktor  $Z_i$  erhält man

$$D = \sum_i Z_i s_i^2 e^{\frac{S_i}{k_B}} \Gamma_i \quad (2.3)$$

Der Geometriefaktor berücksichtigt dabei die Struktur des Gitters, auf dem das Teilchen diffundiert. Für die Eisennitride stellt der so berechnete Ausdruck nur eine grobe Näherung dar, da das Diffusionsgitter teilweise von weiteren N-Atomen besetzt ist. Die Genauigkeit von Energiebarrieren, die im Rahmen der DFT berechnet werden, wurde in einer Reihe von Studien belegt (siehe beispielsweise [83]). Die Diffusionskonstanten sollen nur zum qualitativen Vergleich mit den Experimenten benutzt werden.

### 2.6.2 N-Diffusion in ferromagnetischem $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N

Zur Verwendung der TST müssen die möglichen Diffusionspfade bekannt sein. Während bei der Diffusion an Oberflächen eine explizite Bestimmung der Pfade erforderlich ist[84], sind die Pfade im Festkörper durch die Kristallstruktur weitgehend festgelegt.

In der  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N-Struktur (siehe Abbildung 2.26) besetzt das N-Atom eine Oktaederlücke in der Fe-Teilstruktur. Der Platzwechsel auf eine benachbarte, kantenverknüpfte Oktaederlücke O kann entweder durch die gemeinsame Kante  $S_{110}$ , oder über eine Tetraederlücke T erfolgen, die mit beiden Oktaederlücken flächenverknüpft ist. In diesem Fall verläßt das N-Atom die Oktaederlücke durch die Dreiecksfläche  $S_1$ , besetzt die Tetraederlücke T und verläßt sie wieder durch die gemeinsame Dreiecksfläche  $S_2$  mit dem Oktaeder des Platzes O. Da der N-Platz eine kubische Platzsymmetrie aufweist, sind alle Pfade durch die Kanten bzw. durch die Flächen des Oktaeders äquivalent.

### Zur Durchführung der Gesamtenergierechnungen

Um den Energieverlauf bei einem Platzwechsel des N für diese beiden Pfade zu bestimmen, wurden für Konfigurationen auf dem Pfad Superzellenrechnungen in einer achtfachen  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N Superzelle mit 32 Fe-Atomen und 8 N-Atomen durchgeführt. Die Verwendung des Pseudopotentialprogrammes VASP erlaubte es, die benötigte Rechenzeit in Grenzen zu halten und eine Relaxation der Umgebung des diffundierenden N-Atoms durchzuführen, so daß ein Pfad minimaler Gesamtenergie bestimmt werden konnte. Zur Relaxation der atomaren Freiheitsgrade unter Berücksichtigung der Hellmann-



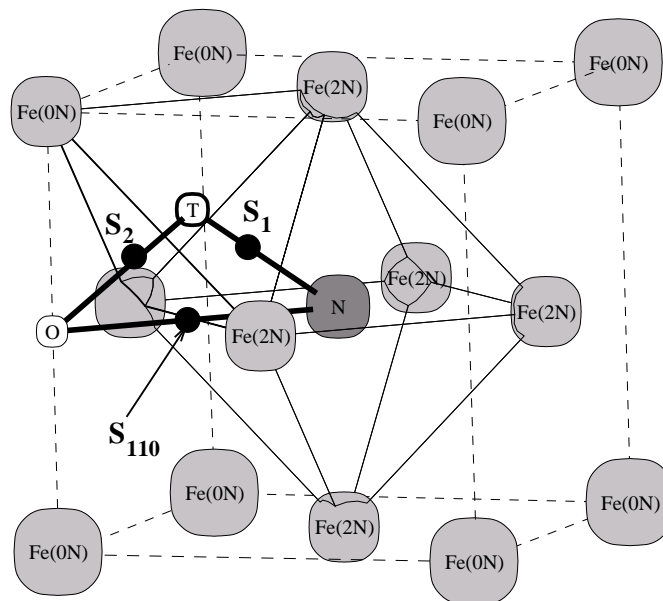


Abbildung 2.26: Mögliche Diffusionspfade im  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ . Ein Platzwechsel des N in die kantenverknüpfte Oktaederlücke O kann entweder durch die gemeinsame Kante  $S_{110}$  oder über die benachbarte Tetraederlücke T erfolgen. In diesem Fall führt der Weg durch dicht gepackte Fe-Ebenen bei  $S_1$  und  $S_2$ .

Feynmann-Kräfte[85] muß für jeden atomaren Relaxationsschritt eine selbst-konsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen erfolgen. Darüber hinaus ist zur Konvergenz der Hellmann-Feynmann-Kräfte ein dichteres Stützstellengitter im  $k$ -Raum erforderlich als zur Konvergenz der Gesamtenergie. Da diese zwei Bedingungen die benötigte Rechenzeit vervielfachen, mußte in Bezug auf das Stützstellengitter im  $k$ -Raum ein Kompromiß zwischen der Genauigkeit der Rechnung und der verfügbaren Rechenzeit eingegangen werden. Es wurde ein (222)-Gitter in der Notation von Monkhorst und Pack verwendet, die genaue Zahl an irreduziblen  $k$ -Punkten hängt von der Restsymmetrie der Superzelle ab[19]. Die Integrale über die Brillouinzone wurden mit Hilfe der Methode von Methfessel und Paxton ausgeführt[86]. Dabei handelt es sich um eine systematische Verallgemeinerung der in der Einleitung erwähnten Smearingmethoden, bei der der Einfluß der Größe des Smearing-Parameters auf die Gesamtenergie abgeschätzt werden kann. Die Verwendung der parameterfreien Tetraedermethode ist ungünstig, da die Konvergenz der Fermifläche in der Tetraedermethode bei geringer Zahl an Stützstellen deutlich langsamer erfolgt als bei den Smearing-Methoden.

Die Kohn-Sham-Orbitale wurden in etwa 150 ebene Wellen pro Atom entwickelt; diese Basissatzgröße reicht im allgemeinen aus, um die Ergebnisse bis auf 1 meV zu konvergieren.

Es wurden dieselben ultraweichen Pseudopotentiale für N und Fe verwendet wie in den vorangegangenen Kapiteln. Als Austausch- und Korrelationsfunktional wurde die LDA verwendet.

Für einzelne Konfigurationen wurde die Konvergenz in Bezug auf das Stützstellengitter im k-Raum überprüft. Sowohl die Gesamtenergie, die Magnetisierung der Zelle als auch die wesentlich empfindlicher von der Stützstellendichte abhängenden Hellmann-Feynmann-Kräfte zeigten nur geringe Veränderungen, so daß trotz der Verwendung eines vergleichsweise dünnen Stützstellengitters keine qualitativen Veränderungen der Ergebnisse zu erwarten sind.

### Diffusion durch die Oktaederkante

Abbildung 2.27 zeigt den Verlauf der Gesamtenergie auf dem Pfad durch die Oktaederkante  $S_{110}$ . Ohne Berücksichtigung der Relaxationsprozesse liegt das Maximum der Gesamtenergie bei der Position  $S_{110}$ , also der Kantenlage, vor. Durch die Relaxation der atomaren Freiheitsgrade nimmt die Barrierenhöhe von 7.5 eV auf 1.8 eV ab. Außerdem verschiebt sich die Lage des Maximums der Barriere von der  $S_{110}$ -Position in Richtung der benachbarten Oktaederlücke O.

Die Ursache für die große Barrierenhöhe ohne Berücksichtigung der Relaxation liegt in dem geringen Abstand des diffundierenden N-Atoms von den Fe-Atomen auf den Ecken der Oktaederkante von 1.35 Å (Abstand im perfekten Kristall : 1.90 Å). Dadurch überlappen die atomaren Wellenfunktionen stärker als in der Gleichgewichtslage und die Bandbreite der Zustände, und damit auch die kinetische Energie, nimmt zu. Darüber hinaus dringen die Wellenfunktionen der N-Zustände in den Rumpfbereich des Eisens ein. Die Orthogonalisierung der N-Zustände zu den Rumpfzuständen der Fe-Atome erhöht ebenfalls die Gesamtenergie. Durch die Relaxationsbewegung wächst der Fe-N-Abstand auf 1.68 Å an. Der Überlapp der Wellenfunktionen wird reduziert und die Gesamtenergie nimmt wieder ab. Die Relaxation erfolgt aufgrund der Symmetrie der Superzelle senkrecht zum Diffusionspfad und ist nur in der ersten und zweiten Nachbarschaftsschale des N größer als 0.005 Å. Dies bestätigt, daß der Diffusionsprozeß in einer Superzelle dieser Größe beschrieben werden kann, ohne daß die Wechselwirkungen zwischen den Fehlstellen den Relaxationsprozeß wesentlich beeinflussen.

Die Gesamtenergie des Diffusionsendpunktes O ist um 0.9 eV größer als die des Startpunktes. Die Ursache für diesen Energieunterschied wird im folgen-

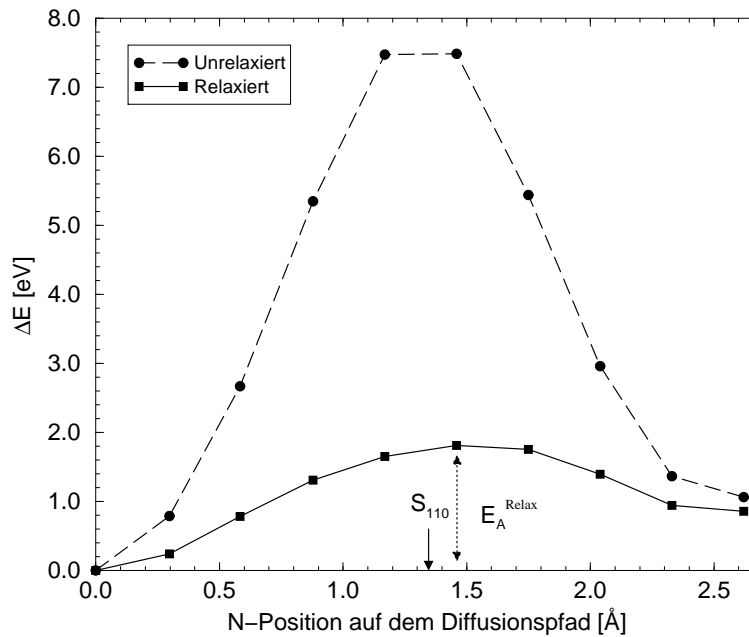


Abbildung 2.27: Gesamtenergieverlauf bei der Diffusion des N durch die Oktaederkante  $S_{110}$  in  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ . Auffällig ist die starke Abnahme der Energiebarriere durch die Relaxation der Umgebungsatome. Das Maximum der Gesamtenergie verschiebt sich aufgrund des Relaxationsprozesses von der Kantenlage  $S_{110}$  in Richtung des Diffusionsendpunktes O. Die Aktivierungsenergie ist  $E_A^{\text{Relax}} = 1.8 \text{ eV}$ .

den Abschnitt diskutiert. Hier ist von Bedeutung, daß durch diesen Energieunterschied die Lage des Energiemaximums in Richtung des Diffusionsendpunktes verschoben wird. Dabei bewirkt der Energieunterschied eine lineare Zunahme der Gesamtenergie, die einer ansonsten weitgehend symmetrischen Barriere aufgeprägt wird. Die Relaxationsbewegungen vergrößern diesen Unterschied noch, da die größere Gesamtenergie der Endpunktskonfiguration eine ebenso effiziente Relaxation der Atome wie in der Ausgangskonfiguration verhindert.

Die veränderte N-Umgebung der Fe-Atome in der Sattelpunktskonfiguration bedingt auch Veränderungen der Bandstruktur und damit der magnetischen Momente. Die Geometrie der Sattelpunktskonfiguration erlaubt es den Fe-Atomen auf den Ecken der Oktaederkante, eine effiziente,  $\sigma$ -artige Bindung zwischen den  $\text{Fe}(t_{2g})$  und dem diffundierenden N zu bilden. Die entsprechenden bindenden Zustände werden gegenüber dem  $\text{Fe}(d)\text{-Fe}(d)$ -Bindungsbereich abgesenkt und blenden so ein weiteres  $\text{Fe}(d)$ -Orbital aus der Austauschauf-

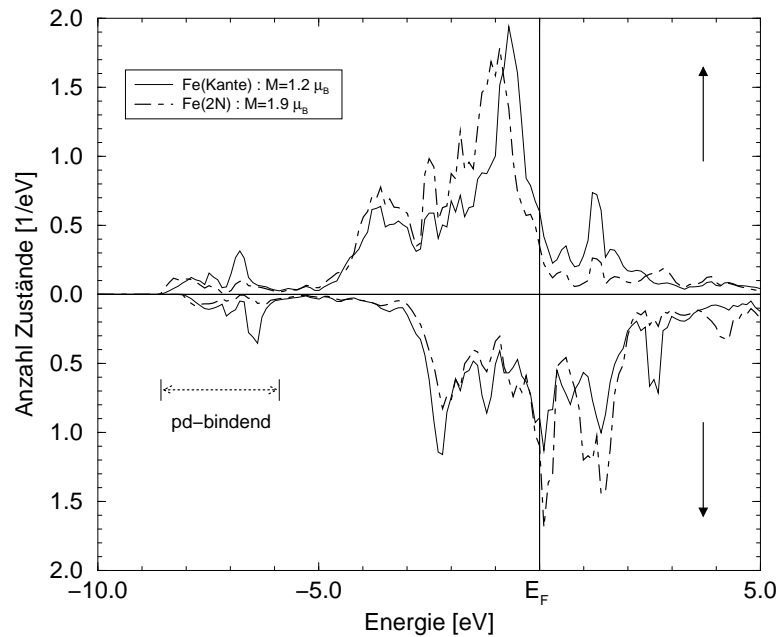


Abbildung 2.28: Partielle Zustandsdichten von Fe-Atomen in der Sattelpunktskonfiguration des Weges durch die Oktaederkante in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Die Zustandsdichte eines Fe-Atoms auf einer Ecke der Oktaederkante (Fe(Kante)) wird mit der eines Fe(2N) mit unveränderter N-Umgebung verglichen. Die Zustandsdichte im N(p)-Fe(d)-Bereich hat beim Fe(Kante) auf Kosten des Fe(d)-Fe(d)-Bereiches zugenommen. Daher findet man ein reduziertes Moment von  $1.2 \mu_B$  beim Fe(Kante). Beachtenswert ist auch die unterschiedliche Breite der Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplexe.

spaltung aus. Dadurch beträgt das magnetische Moment dieser Atome in der Sattelpunktskonfiguration nur noch  $1.2 \mu_B$ . Das magnetische Moment der übrigen Fe-Atome nimmt dagegen nur um  $0.1 \mu_B$  gegenüber der Ausgangskonfiguration ab. Ein Vergleich der partiellen Zustandsdichte eines der Kantenatome mit einem entfernteren Fe(2N)-Atom (Abbildung 2.28) belegt die deutliche Zunahme der Zustandsdichte in dem N(p)-Fe(d)-bindenden und antibindenden Bereich. Der metallische Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplex des Fe-Atoms auf der Kante wird aufgrund des geringeren Fe-N-Abstandes breiter. Dadurch nimmt das magnetische Moment der Fe-Atome auf der Kante von den  $1.5 \mu_B$ , die nach dem Bindungsmodell zu erwarten wären, auf  $1.2 \mu_B$  ab.

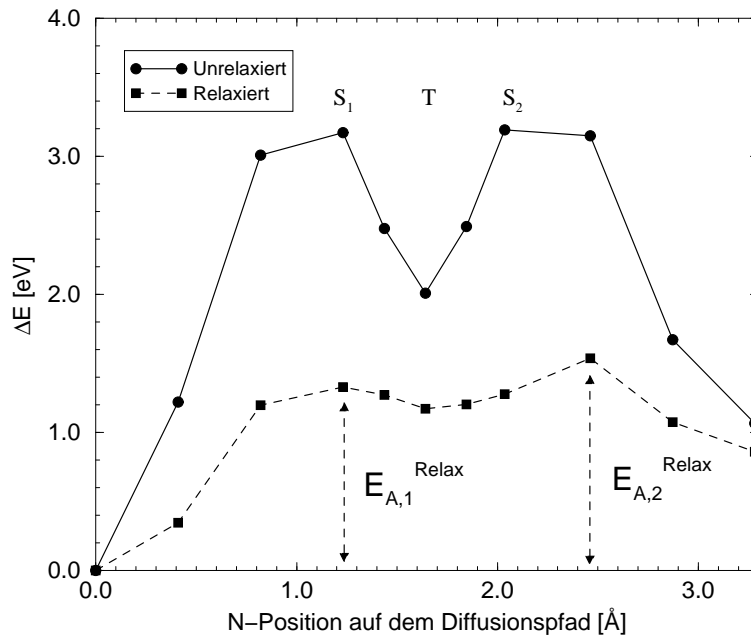


Abbildung 2.29: Gesamtenergieverlauf bei N-Diffusion über die Tetraederlücke T. Im Gegensatz zur Diffusion über die Oktaederlücke ist dieser Platzwechselprozeß aufgrund des Minimums bei T ein zweistufiger Prozeß. Die Energiebarrieren sind  $E_{A,1}^{\text{Relax}} = 1.3 \text{ eV}$  und  $E_{A,2}^{\text{Relax}} = 1.5 \text{ eV}$  hoch.

### Diffusion über die Tetraederlücke

Auf dem Pfad über die Tetraederlücke passiert das N-Atom zweimal eine dicht gepackte Fe-Ebene. Der Gesamtenergieverlauf entlang des Pfades (siehe Abbildung 2.29) nimmt in beiden Positionen ein Maximum der Gesamtenergie an. Vor der Relaxation haben beide Positionen eine um 3.2 eV höhere Gesamtenergie als die Ausgangskonfiguration. Die Höhe der unrelaxierten Barriere ist deutlich geringer als bei der Diffusion durch die Oktaederkante, da die Diffusion durch die Dreiecksflächen des Fe-Oktaeders mit einer viel geringeren Annäherung des N-Atoms an die Fe-Atome verbunden ist. So beträgt der Fe-N-Abstand für die Konfigurationen, bei denen das N-Atom im Schwerpunkt der Dreiecksflächen liegt, 1.64 Å, im Gegensatz zu 1.35 Å im Fall der Kantenlage. Nach der Relaxation der Fe-Atome erhöht sich der Abstand auf 1.76 Å.

Die Relaxation führt nicht nur zu einer Abnahme der Energiebarrieren, sondern auch zu einer Verschiebung des zweiten Maximums bei S<sub>2</sub> in Richtung der unbesetzten Oktaederlücke O und zu unterschiedlich hohen Bar-

rieren. Die Barriere zwischen Ausgangskonfiguration und Tetraederlücke ist  $E_{A,1} = 1.3\text{eV}$  hoch, die zwischen Tetraederplatz und Endkonfiguration  $E_{A,2} = 1.5\text{eV}$ . Sowohl die unrelaxierten als auch die relaxierten Barrieren sind also deutlich niedriger als bei der Diffusion über die Oktaederkante. Die Asymmetrie der Barrieren entsteht wieder durch die größere Gesamtenergie des Diffusionsendpunktes.

Im Gegensatz zu den Energiebarrieren bleibt die N-Lage im Schwerpunkt der Tetraederlücke auch nach der Relaxation der atomaren Freiheitsgrade das lokale Minimum der Gesamtenergie. Die Relaxation bewirkt nur eine Aufweitung der Tetraederlücke um 20 % des Ausgangsvolumens. Eine Analyse des Relaxationsmusters zeigt, daß die Fe-Atome, die die Ecken des Tetraeders bilden, entlang der Bindungsachse Fe-N verschoben werden. Eine Bewegung des N in der Tetraederlücke ist immer mit einer Kompression von Bindungen und damit mit einer Zunahme der Gesamtenergie verbunden. Außerdem schränkt die Symmetrie der Superzelle die Relaxation der Fe-Atome an den Tetraederecken ein.

Die Fe-Fe-Bindung zwischen den Fe-Atomen auf den Tetraederecken ist schwächer geworden, da der Fe-Fe-Abstand durch die Expansion der Tetraederlücke zugenommen hat. Außerdem bewirkt die tetraedrische Koordination des N eine Beteiligung der Fe( $t_{2g}$ )-Zustände an der Bindung zum N. Eine vergleichbare lokale Struktur liegt beim FeN(ZnS) vor, wo überwiegend die  $t_{2g}$ -Zustände eine kovalente Fe-N-Bindung eingehen, während die  $e_g$ -Zustände im wesentlichen die metallische Komponente der Bindung bilden. Die so entstandene Zunahme an Zustandsdichte im N(p)-Fe(d)-Bereich führt zur Ausblendung eines weiteren Orbitals und damit zu einer Abnahme des magnetischen Momentes.

Die Fe-Atome auf den Eckpunkten des Tetraeders haben nur noch ein Moment von  $1.25 \mu_B$ . Vergleicht man die Zustandsdichte der Eckatome mit der von Fe(2N)- und Fe(0N)-Atomen in der relaxierten Struktur, deren Umgebung sich nur geringfügig verändert hat, so stellt man gegenüber den Fe(0N)-Atomen eine Zunahme der Zustandsdichte im N(p)-Fe(d)-Bindungsbereich fest. Die Zustandsdichte im N(p)-Fe(d)-Bereich übertrifft sogar die der Fe(2N). Bei den Eckatomen, die schon in der Ausgangskonfiguration zwei N-Nachbarn haben, nimmt die d-artigen Fe-Zustandsdichte in einem Bereich bei etwa  $-7.0\text{ eV}$  stark zu, während an der unteren Bandkante eine leichte Abnahme der Zustandsdichte zu verzeichnen ist. Diese Umstrukturierung der Zustände hat zur Folge, daß das magnetische Moment kleiner als die, aufgrund des Bindungsmodells zur erwartenden,  $1.5 \mu_B$  ist.

### Der Diffusionsendpunkt

Am Diffusionsendpunkt O besetzt das diffundierende N-Atom einen Unordnungsplatz des  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Der Unterschied zwischen der Gesamtenergie der Startkonfiguration und der Konfiguration des Endpunktes ist gerade die Bildungsenergie einer Fehlstelle bei T=0. Unter Einbeziehung der Relaxation der atomaren Freiheitsgrade beträgt dieser Unterschied 0.9 eV. Die Größe der Bildungsenergie läßt einen hohen Ordnungsgrad der Verbindung erwarten, der experimentell auch bestätigt wird[87].

In der Literatur wird die hohe Ordnung der N-Atome in den Eisennitriden häufig mit einer repulsiven (elektrostatischen) Wechselwirkung zwischen den N-Atomen in Verbindung gebracht, obwohl es sich bei diesen Verbindungen um Metalle handelt. Durch die Besetzung des Unordnungsplatzes werden kantenverknüpfte Oktaederlücken besetzt und der N-N-Abstand nimmt in der Tat um 30 % ab. Es treten Fe-Atome mit 0, 1, 2 und 3 N-Nachbarn auf. Eine Bestimmung der Ionenladungen mit der Methode von Bader zeigt, daß alle N-Atome, wie im idealen Kristall, eine Ionenladung von -1.4 e aufweisen. Die Ionenladung der Fe-Atome ist näherungsweise proportional zur Zahl der N-Nachbarn; die Fe(3N)-Atome haben eine Ionenladung von 0.65e. Die Ladungsdichte der Diffusionsendpunktkonfiguration in Abbildung 2.30 zeigt ein ausgedehnte Störstelle um den besetzten Unordnungsplatz herum. Daher sind starke Veränderungen der elektronischen Struktur zu erwarten, die Fe-Momente werden nicht mehr ausschließlich von der Zahl an N-Nachbarn bestimmt. Das Moment der Fe(3N)-Atome ist in Übereinstimmung mit dem Bindungsmodell auf 1.5  $\mu_B$  gefallen. Unerwartet ist jedoch, daß das Fe(1N) Moment 2.0  $\mu_B$ , das der Fe(2N) jedoch nur noch 1.6  $\mu_B$  beträgt.

Da die N-Koordination des Fe(1N) abgenommen hat, wird die kovalente Bindung zum N geschwächt. Die partielle Zustandsdichte des Fe(1N) in Abbildung 2.31 hat daher im N(p)-Fe(d)-bindenden Bereich (und auch im antibindenden Bereich) deutlich abgenommen und ist im Fe(d)-Fe(d)-Bereich angewachsen. Die Verlagerung der antibindenden Zustände in den Fe(d)-Fe(d)-Bereich führt dazu, daß diese im Majoritätsspinband besetzt werden, während Fe(d)-Fe(d)-Zustände des Fe(2N) unbesetzt bleiben. In Folge dessen nimmt das Fe(1N)-Moment leicht zu, das des Fe(2N) hingegen nimmt ab.

Die stärkere Besetzung der antibindenden Zustände des Fe(1N) sowie die Verlagerung von Zustandsdichte aus dem N(p)-Fe(d)-bindenden Bereich zu höheren Energien hin reduziert den Beitrag des Fe(1N)-Atoms zur kovalenten Bindungsenergie und trägt damit zu einem Anstieg der Gesamtenergie bei.

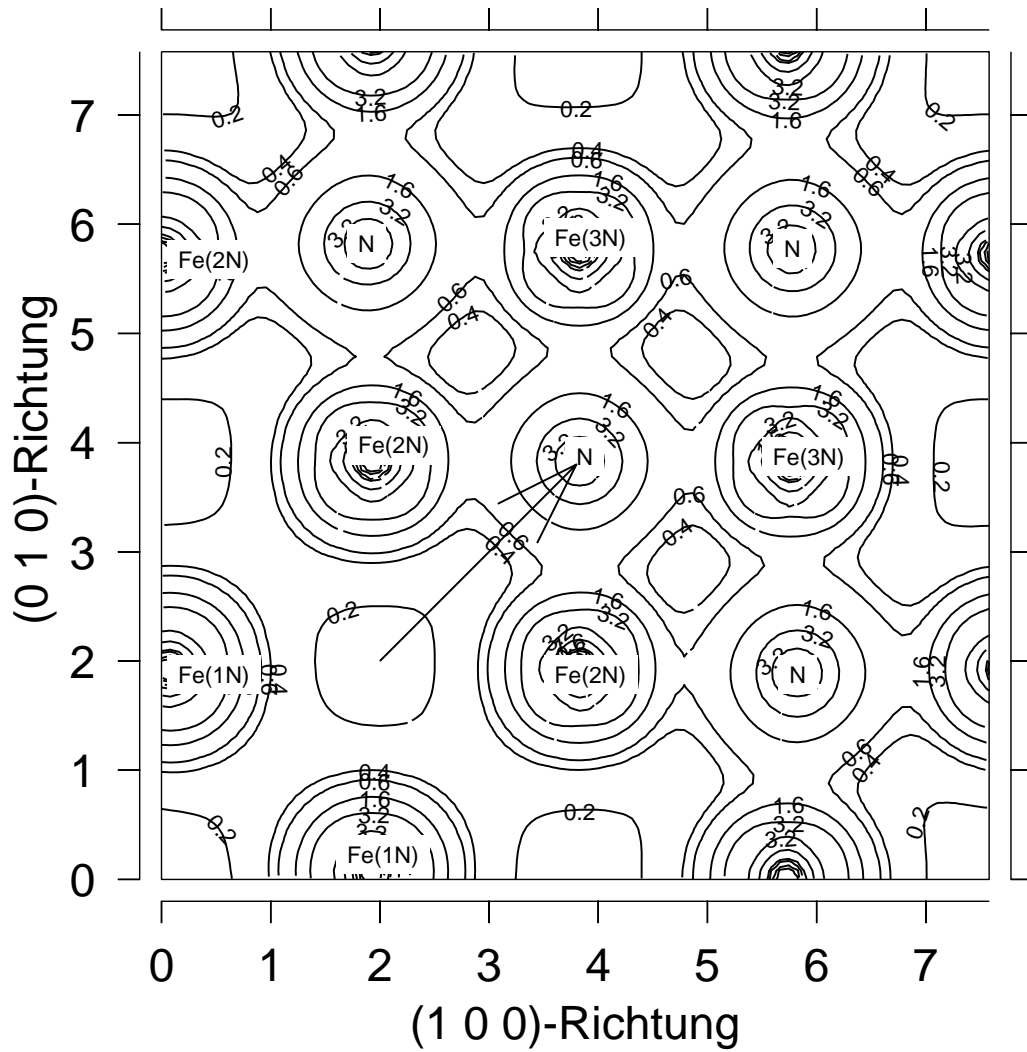


Abbildung 2.30: Ladungsdichte in der Diffusionsendpunktkonfiguration des  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ . Dargestellt ist die (002)-Ebene. Der Pfeil markiert den Diffusionsweg des N-Atoms durch die gemeinsame Oktaederkante. Es hat sich ein Bereich erhöhter Ladungsdichte um das diffundierende N-Atom herum gebildet.



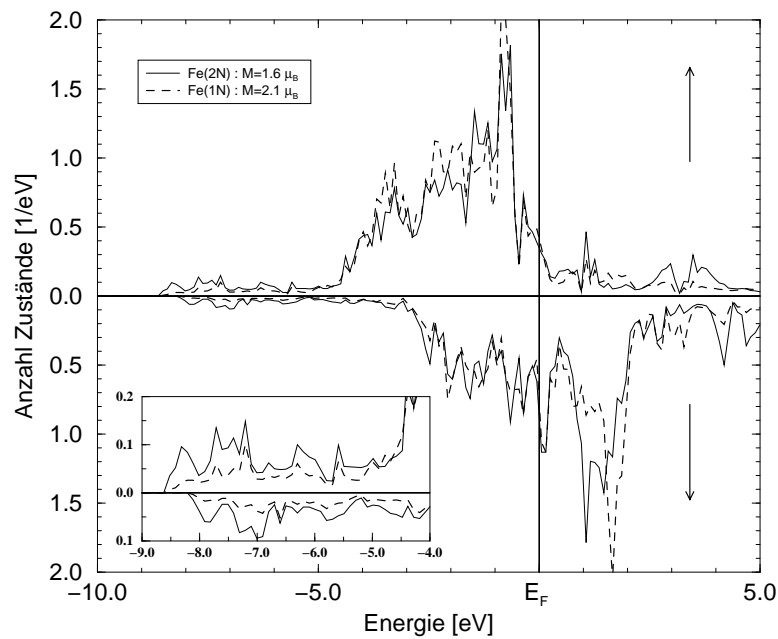


Abbildung 2.31: Vergleich der partiellen Fe(d)-Zustandsdichte für Fe(2N) und Fe(1N) am Diffusionsendpunkt des  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Die magnetischen Momente hängen nicht mehr ausschließlich von der Zahl der N-Nachbarn ab. Das Inset zeigt die Zunahme der partiellen Zustandsdichte des Fe(2N) im N(p)-Fe(d)-bindenden Bereich der Zustandsdichte.

### 2.6.3 N-Diffusion in ferromagnetischem $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N

Für die  $\epsilon$ -Phase ist die N-Diffusion aufgrund der großen Phasenbreite und der höheren Zahl an verfügbaren Oktaederlücken von größerer Bedeutung als im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Eine größere Zahl an unbesetzten Oktaederlücken erlaubt prinzipiell einen höheren Unordnungsgrad und eröffnet die Möglichkeit, die N-Konzentration bei gleichbleibender Fe-Umgebung zu erhöhen. Wenn dabei Platzwechselforgänge stattfinden, so entsprechen diese einem Elementarschritt der N-Diffusion. Platzwechselforgänge dieser Art findet man bei Temperaturen oberhalb von 450 K schon in stöchiometrischem  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N [53]. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie der Einheitszelle sind nicht mehr alle Pfade durch Kanten bzw. durch Dreiecksflächen der Oktaederlücke äquivalent. Daher müssen sowohl Pfade innerhalb der ab-Ebene als auch Pfade in c-Richtung, also solche, die zu einem Wechsel der ab-Ebene führen, berücksichtigt werden. In der vorliegenden Arbeit werden 3 Wege zwischen Oktaederlücken untersucht. Für einen Platzwechsel innerhalb der ab-Ebene stehen zwei benachbarte, unbesetzte Oktaederlücken zur Verfügung, für das N-Atom auf der Lage A1 sind dies die B1- und die C1-Lage. Die Besetzung der B1-Lage führt zur Besetzung flächenverknüpfter Oktaederlücken, die in keinem Eisennitrid beobachtet wird, da die N-N-Wechselwirkung die Gesamtenergie zu stark erhöht. Daher wird nur der Weg aus der besetzten A1-Lage in die unbesetzte C1-Lage untersucht (Abbildung 2.33). Wie im Fall des  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N bieten sich hier zwei mögliche Pfade an :

- Durch die gemeinsame Oktaederkante
- Über eine benachbarte Tetraederlücke, die zu beiden Oktaederlücken flächenverknüpft ist.

Abbildung 2.32 zeigt den Pfad bei einem Wechsel der ab-Ebene, der durch die Dreiecksfläche einer dicht gepackten Fe-Ebene in die benachbarte, flächenverknüpfte Oktaederlücke führt. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, spielt dieser Prozeß eine wichtige Rolle beim Phasenübergang vom  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N zum  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N, da dabei die Hälfte der N-Atome die ab-Ebene wechselt.

### Details der Gesamtenergierechnungen

Der Energieverlauf bei einer N-Bewegung entlang dieser drei Pfade wurde wieder mit Hilfe von Superzellenrechnungen untersucht. Da eine Einheitszelle des  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N zwei Formeleinheiten enthält, führt die Verdoppelung der Einheitszelle in allen drei kristallographischen Richtungen zu einer Zelle mit 64 Atomen (Fe<sub>48</sub>N<sub>16</sub>), deren maximale Symmetrie hexagonal ist, also von geringerer Ordnung als die kubische Symmetrie im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Der notwendige

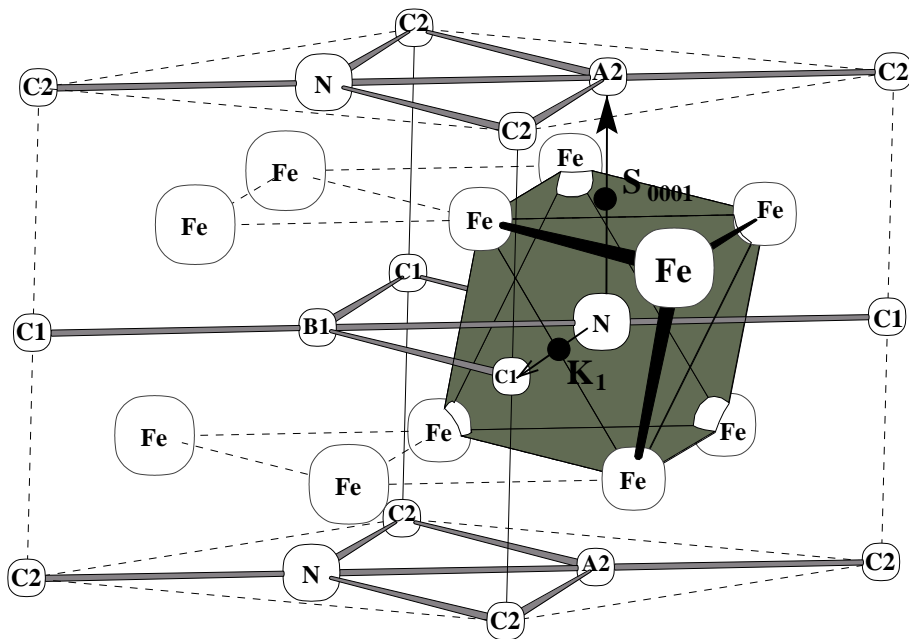


Abbildung 2.32: Dargestellt sind zwei Diffusionspfade zwischen benachbarten Oktaederlücken im  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ . Der Pfad durch die gemeinsame Oktaederkante  $K_1$  führt in die C1-Position, während der Pfad über die  $S_{0001}$ -Lage in die A2-Position einem Wechsel der ab-Ebene entspricht.

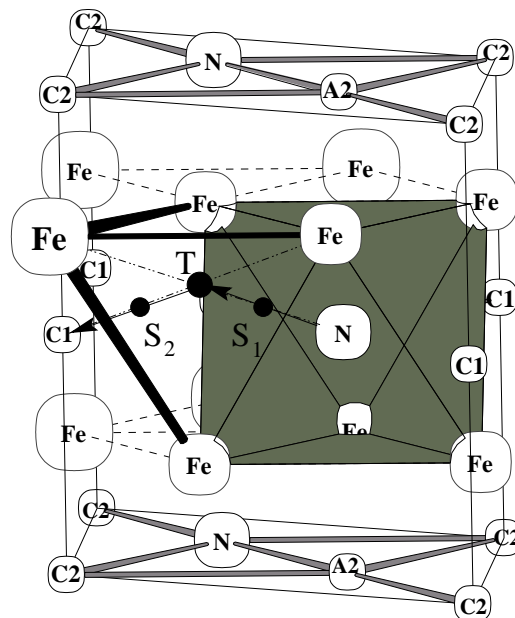


Abbildung 2.33: Dargestellt ist der Diffusionspfad im  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  für den Weg über eine flächenverknüpfte Tetraederlücke T. Die Positionen  $S_1$  und  $S_2$  entsprechen der Position im Schwerpunkt der Dreiecksfläche, die von den Fe-Atomen der dicht gepackten Ebenen gebildet wird.

Rechenaufwand für diese Zellgröße überstieg die zur Verfügung stehenden Rechenzeit, so daß es nahelag, die Zelle nur in der ab-Ebene zu verdoppeln. Die Rechnungen zum  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N zeigen auch, daß schon die dritt-nächsten Nachbarn des diffundierenden N nur geringfügig (0.005 Å) relaxieren. Für die Diffusion innerhalb der ab-Ebene sollte die verwendete Superzelle also hinreichend groß sein, während bei der Diffusion zwischen den Ebenen, also parallel zur c-Achse, die Störstellenwechselwirkungen zu einer Überschätzung der Höhe der Energiebarriere führen dürften.

Zu den technischen Details der Rechnung ist zu sagen, daß aufgrund der fehlenden Verdoppelung der Zelle in c-Richtung ein entsprechend dichteres Stützstellengitter im k-Raum in dieser Richtung benötigt wird. In der Monkhorst-Pack-Notation wurde ein (224) Gitter verwendet, wobei, wie beim  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, die Restsymmetrie der Superzelle optimal ausgenutzt wurde. Die Brillouinonenintegration wurde wie beim  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N durchgeführt. Die Basissatzgröße beträgt wieder 150 Basisfunktionen pro Atom. Die Konvergenz der Gesamtenergiedifferenzen, des magnetischen Moments der Zelle und der Hellman-Feynmann-Kräfte bezüglich der Größe des Basissatzes und der Dichte des Stützstellengitters wurde anhand ausgewählter Konfigurationen überprüft.

### Diffusion innerhalb der ab-Ebene

Die Geometrie der Pfade für einen Oktaederplatzwechsel innerhalb der ab-Ebene ähnelt sehr stark der im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Daher ähnelt der Gesamtenergieverlauf entlang dieser Pfade qualitativ und quantitativ den entsprechenden Wegen im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Insbesondere die Höhe der Energiebarriere in den unrelaxierten und relaxierten Konfigurationen scheint charakteristisch für die Fe-Umgebung des N in der Sattelpunktkonfiguration zu sein.

Bei dem *Pfad durch die Oktaederkante* tritt nur ein Energiemaximum bei K<sub>1</sub> auf, dessen Höhe durch die Relaxationsbewegung der Umgebungsatome des diffundierenden N von 8.7 eV auf 2.2 eV abnimmt (siehe Abbildung 2.34). Der wichtigste Beitrag zur Reduktion der Barrierenhöhe ist die Zunahme des Abstandes der beiden Fe-Atome, die die Oktaederkante bilden, von dem N-Atom von 1.4 Å auf 1.68 Å. Dies ist auch im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N der zentrale Relaxationsprozeß; die Veränderung des Fe-N-Abstandes ist dort in etwa so groß wie im  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N.

In der Sattelpunktkonfiguration ist das magnetische Moment der Fe-Atome auf der Oktaederkante erneut deutlich niedriger als in der Ausgangskonfiguration, da die Fe-Atome aufgrund der veränderten N-Umgebung eine  $\sigma$ -artige Bindung mit zwei Fe(d)-Orbitalen zu den beiden N-Nachbarn aufbauen können. Dies führt zu Umbesetzungen und Verschiebungen von Zuständen, die wie im Fall des  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N diskutiert werden können.

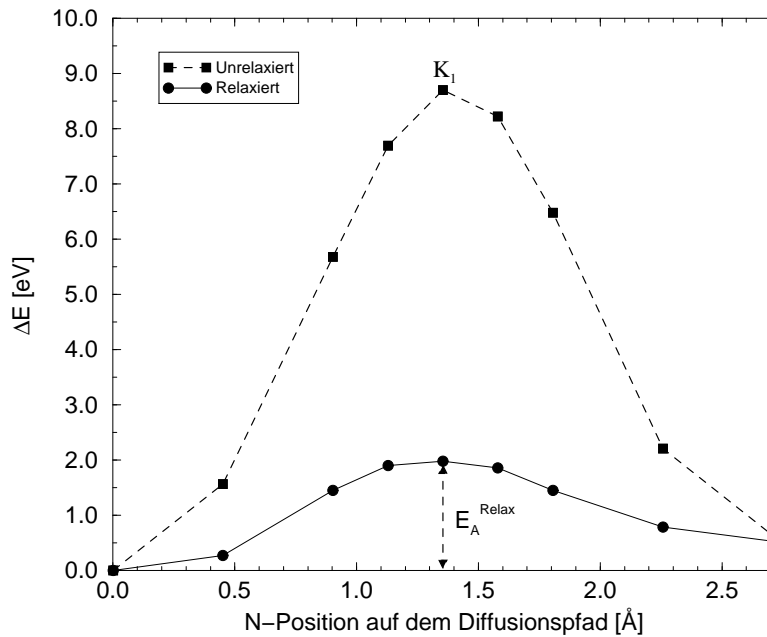


Abbildung 2.34: Energieverlauf bei der Diffusion innerhalb der ab-Ebene des  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. Durch die Relaxation der Umgebungsatome nimmt die Barrierenhöhe stark ab. Die relaxierte Energiebarriere auf dem Weg über die Oktaederkante bei K<sub>1</sub> ist  $E_A^{\text{Relax}} = 2.0$  eV hoch. Am Endpunkt senkt die Relaxation die Gesamtenergie ebenfalls ab, dies ist aufgrund des Maßstabes nur schwer in dem Diagramm zu erkennen.

Der *Platzwechsel über die Tetraederlücke* beinhaltet einen zweimaligen Durchtritt durch eine dichtgepackte Fe-Ebene, deren Atome die Dreiecksfläche der Oktaederlücken bilden. Die Konfigurationen, in denen das N-Atom die Schwerpunkte der Fe-Dreiecke besetzt, sind Maxima der Gesamtenergiekurve, die in Abbildung 2.35 dargestellt ist. Die Höhe der Maxima ist vor dem Relaxationsprozeß nicht identisch, wie dies im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N der Fall ist, sondern unterscheidet sich um 0.85 eV. Die Konfiguration, bei der das N-Atom im Schwerpunkt der Dreiecksfläche des Zieloktaeders sitzt, hat aufgrund des geringeren N-N-Abstandes eine höhere Gesamtenergie als die andere Sattelpunktkonfiguration. Dementsprechend erhöht sich der N-N-Abstand in Ersterer bei der Relaxation auch um 0.14 Å, und Höhen der beiden Barrieren unterscheiden sich nur noch um 0.07 eV. Die absolute Höhe beträgt etwa 1.5 eV und ist damit mit den 1.3 eV bzw. den 1.5 eV im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N vergleichbar. Die geringe Symmetrie der Superzelle schränkt die Relaxationsbewegung der Atome nicht so stark ein wie dies im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N der Fall war. Daher ist

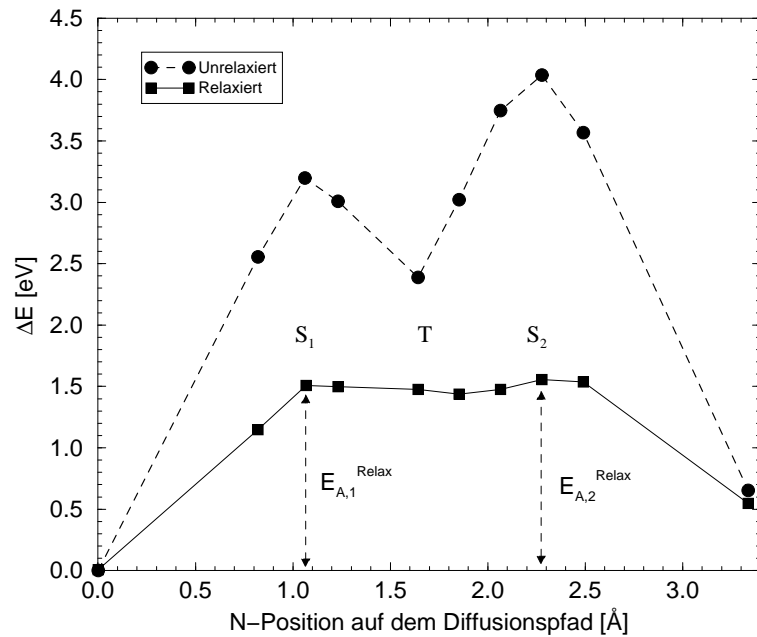


Abbildung 2.35: Energieverlauf bei Diffusion innerhalb der ab-Ebene : Der Weg über die Tetraederlücke T weist, wie im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, ein lokales Minimum auf. Nach der Relaxation hat die Tiefe dieses Minimums jedoch deutlich abgenommen und beträgt nur noch 0.1 eV. Die Energiebarrieren sind  $E_{A,1}^{\text{Relax}} = 1.49$  eV und  $E_{A,2}^{\text{Relax}} = 1.55$  eV hoch.

das Minimum der Gesamtenergie bei der Konfiguration, in der das N-Atom den Tetraederplatz besetzt, deutlich flacher als im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (0.01 eV vgl. mit 0.7 eV im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N). Außerdem tritt das Minimum nicht in der Tetraederlückenkonfiguration auf, sondern verschiebt sich aufgrund des Energieunterschiedes zwischen Anfangs- und Endpunktkonfiguration leicht in Richtung des C1-Platzes.

Die Fe-Atome auf den Tetraederecken haben eine unterschiedliche Zahl von N-Nachbarn und ihre magnetischen Momente unterscheiden sich um bis zu  $1\mu_B$  voneinander. In Abbildung 2.36 ist die partielle Zustandsdichte zweier Eckatome dargestellt. Das Fe(1N) hat ein magnetisches Moment von  $2.0 \mu_B$ , das Fe(3N) hat eines von  $0.9 \mu_B$ . Die größere Zahl an N-Nachbarn des Fe(3N) führt zu einer Zunahme der Zustandsdichte im N(p)-Fe(d)-bindenden und N(p)-Fe(d)-antibindenden Bandkomplex. Diese Zustände werden aus der Austauschspaltung ausgeblendet und das Moment nimmt gegenüber dem Fe(1N) oder dem Fe(2N) ab. Darüber hinaus bewirkt das starke Anwachsen der Fe(1N)-Zustandsdichte im Fe(d)-Fe(d)-bindenden Bandkomplex, daß

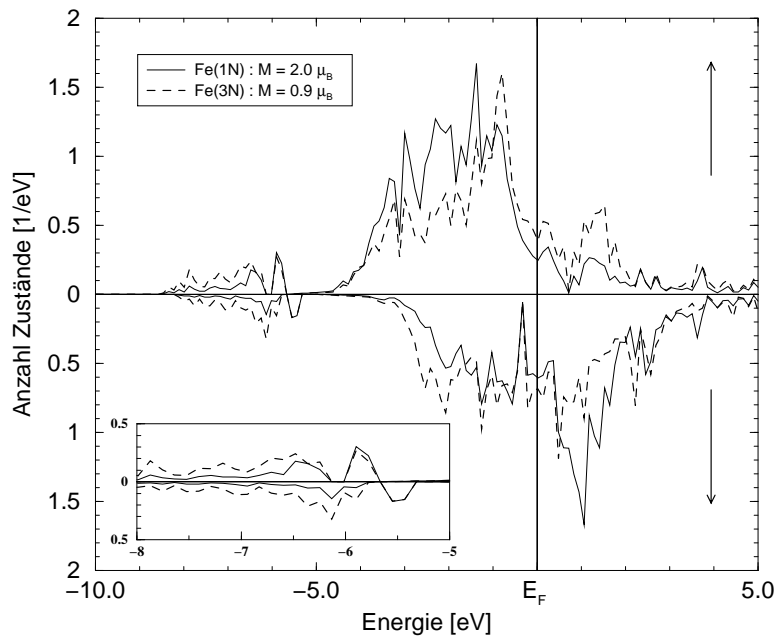


Abbildung 2.36: Partielle Zustandsdichten der Konfiguration im  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, bei der das N-Atom die Tetraederlücke besetzt. Dargestellt ist die Zustandsdichte von zwei Fe-Atomen auf den Tetraederecken. Das Fe(1N) zeigt eine deutlich geringere Zustandsdichte im N(p)-Fe(d)-bindenden Bereich und hat daher ein größeres Moment als das Fe(3N).

der Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplex des Fe(3N) im Majoritätsspinband nicht ganz gefüllt wird, so daß das Fe(3N)-Moment stärker abnimmt, als aufgrund des Bindungsmodells zu erwarten wäre.

### Wechsel der ab-Ebene

Ein Wechsel der ab-Ebene erfolgt durch eine Dreiecksfläche der besetzten Oktaederlücke. Daher ist die Höhe der Energiebarriere bei  $S_{0001}$  (siehe Abbildung 2.37) vergleichbar mit der bei der Diffusion über die Tetraederlücke im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N oder im  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. Im Verlauf des Relaxationsprozesses erhöht sich der Fe-N-Abstand von 1,58 Å auf 1,74 Å. Die Energiebarriere nimmt von 3,2 eV auf 1,8 eV ab.

Aus Symmetriegründen gibt es nur einen Sattelpunkt, nämlich die Konfiguration  $S_{0001}$  bei der das N-Atom den Schwerpunkt des Fe-Dreiecks besetzt. Seine Lage verändert sich durch die Relaxation der Atome nicht, da die Fe-Atome nur senkrecht zum Diffusionspfad relaxieren.

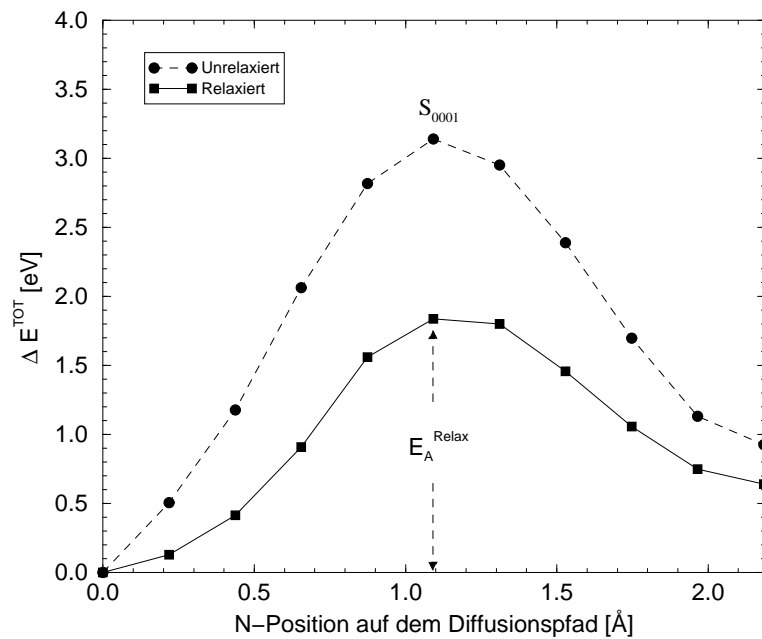


Abbildung 2.37: Energieverlauf beim Wechsel der ab-Ebene in  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. Die Energiebarriere beträgt nach Relaxation der atomaren Freiheitsgrade  $E_A^{\text{Relax}} = 1.8 \text{ eV}$ . Aufgrund der fehlenden Verdoppelung der Einheitszelle in c-Richtung wird die Höhe dieser Barriere vermutlich überschätzt.

Durch die Diffusion des N-Atoms verändert sich die N-Umgebung der Fe-Atome auf den Dreiecksecken. Der N-Fe-N Winkel beträgt beispielsweise in der Sattelpunktskonfiguration nur noch  $109.6^\circ$  anstelle von  $129.5^\circ$  in dem vollständig geordneten  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. Aufgrund dieser strukturellen Veränderungen wird das magnetische Moment der Fe-Atome kleiner und beträgt nur noch  $1.1 \mu_B$ . Anhand der Zustandsdichte in Abbildung 2.38 ist zu erkennen, daß die Abnahme des Moments wieder mit einer Veränderung der Hybridisierung einher geht :

Das Eckatom mit dem niedrigen Moment von  $1.1 \mu_B$  zeigt eine deutliche Zunahme der Zustandsdichte an der oberen Bandkante des N(p)-Fe(d)-bindenden Bandkomplexes. Die dazugehörigen antibindenden Zustände liegen oberhalb der Fermienergie. So werden wieder Orbitale aus der Austauschspaltung ausgeblendet und das magnetische Moment nimmt stark ab.

Das Fe-Atom mit nur einem N-Nachbarn hat hingegen ein magnetisches Moment von  $2.36 \mu_B$ . Hier nimmt die Fe(d)-Zustandsdichte an dem oberen Rand des N(p)-Fe(d)-bindenden und -antibindenden Bereichs deutlich ab,



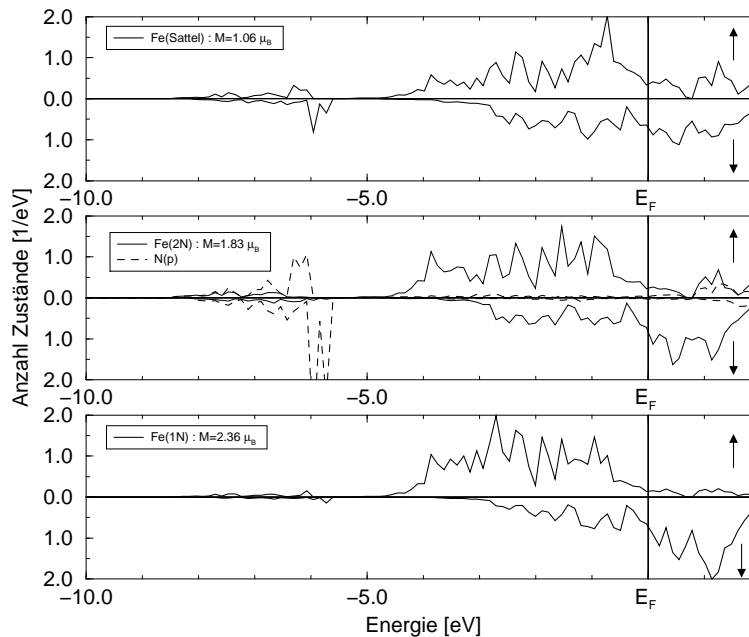


Abbildung 2.38: Vergleich partieller Zustandsdichten in der Sattelpunktskonfiguration beim Ebenenwechsel in  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. Die drei Fe-Atome unterscheiden sich durch die Zahl ihrer N-Nachbarn und ihre magnetischen Momente.

im Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplex ist eine starke Zunahme der Fe(1N)-Zustandsdichte zu verzeichnen. Dadurch werden mehr Zustände des Fe(1N) besetzt, als dies im Fe(2N) der Fall wäre. Darüberhinaus verschiebt sich im Minoritätsspinband das spektrale Gewicht im Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplex in Richtung der oberen Bandkante und bewirkt so die Abnahme der Besetzung und somit die Zunahme des magnetischen Moments.

### Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Das zentrale Ergebnis der obigen Rechnungen enthält die Aussage, daß die Diffusion von N in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N und  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N durch die Dreiecksflächen der Oktaederlücken erfolgt. Sowohl im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N als auch bei der Diffusion in der ab-Ebene des  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N führen diese Wege über Tetraederlücken der Fe-Teilstruktur. Die Energiebarriere von etwa 1.5 eV ist charakteristisch für diesen Diffusionspfad

Ein Vergleich der berechneten Energiebarrieren mit den experimentellen ist schwierig. Obwohl es zahlreiche Studien zur Diffusion des N oder des C in  $\alpha$ -Fe gibt, wurde die N-Diffusion in den Eisennitriden nur selten unter-

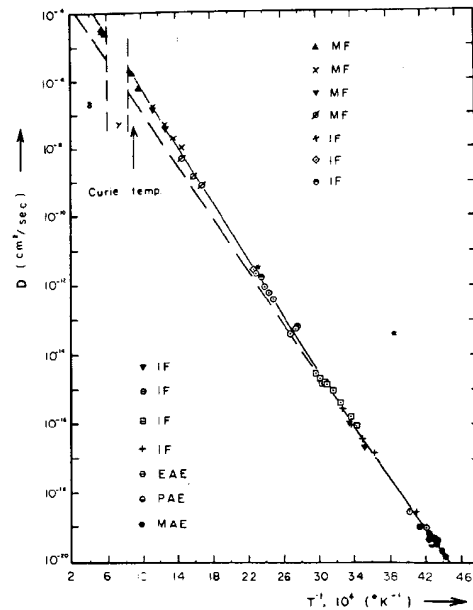


Abbildung 2.39: Experimentell bestimmte Diffusionskonstante des N in  $\alpha$ -Fe aus [88]. Bei der Curietemperatur treten deutliche Abweichungen vom Arrheniusverhalten auf.

sucht. Dies liegt u.a. an der geringen Stabilität der Eisennitride in den Temperaturbereichen, bei denen solche Experimente leicht durchgeführt werden können. Dieser Temperaturbereich liegt zwischen 800 K und 900 K; die Experimente werden also an paramagnetischen Proben durchgeführt. Die Diffusionskonstante von N in  $\alpha$ -Fe zeigt bei  $T_C$  eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten (siehe Abbildung 2.39). Da diese Abweichung von ähnlicher Größenordnung wie der Fehler, der bei der Abschätzung der Diffusionskonstanten aus den berechneten Energiebarrieren gemacht wird, erscheint ein Vergleich mit der an paramagnetischen Proben gemessenen Diffusionskonstanten durchaus sinnvoll.

Die umfangreichste Untersuchung der N-Diffusion in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N und  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N ist die von Somers et al. [56, 55]. In diesen Arbeiten wurden die Diffusionskonstanten durch die Analyse der Wachstumskinetik dünner Schichten des jeweiligen Eisennitrides bestimmt.

Für das  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N messen sie eine Aktivierungsenergie von  $E_A^{\text{Exp}} = 1.0 \text{ eV}$  und einen Diffusionskoeffizienten von  $1.02 \cdot 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  bei 843 K. Die Aktivierungsenergie liegt deutlich unter dem berechneten Wert von 1.5 eV, sie ist nur um 0.1 eV größer als die des N in  $\alpha$ -Fe. Es ist jedoch auch die geringe

Verbindung	D <sup>Exp.</sup> / $10^{-16} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	D <sup>Theorie</sup> / $10^{-16} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N	10.2	6
$\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N $\parallel a$	126	16
$\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N $\parallel c$	126	7

Tabelle 2.7: Diffusionskonstanten bei T=843 K in den Eisennitriden. Verglichen werden experimentell bestimmte Diffusionskonstanten mit denen, die aus den berechneten Energiebarrieren abgeschätzt wurden. Dabei wurde im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N eine Versuchsfrequenz von  $\nu=16$  THz und im  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N eine Versuchsfrequenz von 13.8 THz verwendet; die Frequenzen wurden, wie im Text beschrieben, ermittelt. Für die Diffusionskonstante bei Diffusion in c-Richtung in  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N wurde eine Aktivierungsenergie von 1.5 eV angenommen (siehe Diskussion im Text).

Datenmenge (3 Punkte) zu berücksichtigen, die von Somers et al. für die Bestimmung der Aktivierungsenergie zugrunde gelegt wurde. Darüber hinaus stammen zwei Drittel dieser Daten aus der Literatur und wurden somit an anderen Präparaten bestimmt. In Hinblick auf die großen Probleme bei der Präparation der Eisennitride wird dies zu relativ großen Fehlern in der Aktivierungsenergie führen. Um die gemessenen Diffusionskonstanten mit den hier bestimmten Ergebnissen vergleichen zu können, wurden die berechneten Energiebarrieren benutzt, um eine Abschätzung für die Diffusionskonstante des N zu erhalten. Dabei wurde die oben beschriebene Methode verwendet. Es ergeben sich so bei 843 K die in Tabelle 2.7 angegebenen Werte. Die Größenordnung der experimentellen und der berechneten Diffusionskonstanten stimmen für das  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N überein, obwohl die oben diskutierten, prinzipiellen Probleme und die groben Näherungen bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen sind.

Eine zweite Arbeit zur N-Diffusion in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N stammt von Chatbi et al. [89], die die Effusion von N<sub>2</sub> aus dünnen Schichten des Eisennitrides im Temperaturbereich zwischen 800 K und 980 K untersucht haben. Die angegebene Aktivierungsenergie von 2.75 eV erscheint im Vergleich zu den Ergebnissen von Somers und denen der vorliegenden Arbeit außerordentlich hoch. Daher ist die angegebene Diffusionskonstante bei 843 K um zwei Größenordnungen kleiner als die Ergebnisse von Somers und die theoretisch bestimmte Diffusionskonstante bei dieser Temperatur. Allerdings wird ein vergleichsweise großer Vorfaktor  $D_0$  gemessen. Der theoretische Vorfaktor stellt nur eine grobe Abschätzung dar und ist mit deutlich größeren Fehlern behaftet als die berechnete Aktivierungsenergie.

Die Diffusionskonstante von N in  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N wurde nur von Somers bestimmt. Eine Angabe zur Aktivierungsenergie findet man bei Somers nicht. Daher wurde die Diffusionskonstante erneut wie oben abgeschätzt. Die berechnete Diffusionskonstante ist, in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, größer als die im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Dieser Unterschied ist nicht auf eine Veränderung der Aktivierungsenergie mit der Struktur, sondern auf die Veränderung des Vorfaktors zurückzuführen, der von der Geometrie der N-Umgebung und der Frequenz der Gitterschwingungen abhängt.

Die Diffusionskonstante für die Diffusion parallel zur  $c$ -Achse wurde mit einer Energiebarriere von 1.5 eV bestimmt, da anzunehmen ist, daß die DFT-Rechnung die Barrierenhöhe aufgrund der geringen Superzellengröße in  $c$ -Richtung überschätzt hat. Unter Verwendung der berechneten Barrierenhöhe von 1.8 eV ergibt sich für die Diffusionskonstante ein sehr kleiner Wert von  $D(T=843\text{K})=7 \cdot 10^{-19} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ .

Die Diffusionskonstante, die für eine Barrierenhöhe von 1.5 eV bestimmt wurde, ist um einen Faktor 2 kleiner als die für Diffusion innerhalb der  $ab$ -Ebene. Es liegen keine experimentellen Hinweise auf eine starke Anisotropie der Diffusionskonstanten vor.

Die von Somers et al. gemessene Diffusionskonstante liegt um eine Größenordnung über der berechneten. Wie oben erwähnt wurde kann die verwendete Abschätzung des Vorfaktors zu einer Unterschätzung des Vorfaktors um einen Faktor 5 führen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Diffusionskonstante für die Diffusion auf einem leeren Gitter berechnet wurden. Das Oktaeder/Tetraederlückengitter der Eisennitride ist jedoch teilweise von weiteren N-Atomen besetzt.

### 2.6.4 N-Diffusion in paramagnetischem $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N und $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt wurde, verändert sich die Diffusionskonstante des C und des N in  $\alpha$ -Fe in der Nähe der Curie-Temperatur  $T_C$  deutlich. In der Literatur wird diese Veränderung der Diffusionskonstanten als Folge des Übergangs vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand interpretiert [90, 91].

Da die experimentellen Diffusionskonstanten der Eisennitride nur für Temperaturen oberhalb von  $T_C$  bekannt sind, wurde der Gesamtenergieverlauf für den N-Pfad durch die Oktaederkante auch für paramagnetisches  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N bestimmt. Die verwendete Superzelle und die Parameter der Rechnung entsprechen denen, die bei der Untersuchung des ferromagnetischen Zustandes verwendet wurden.

Überraschenderweise stellt sich der Endpunkt des Pfades, also die Besetzung eines Unordnungsplatzes, als energetisch günstiger als die vollkommen geordnete Konfiguration heraus. Dieses Ergebnis hat auch bei einer Relaxation des Gesamtvolumens Bestand. Dies ist in sofern von Bedeutung, als daß die paramagnetische Phase im allgemeinen ein geringeres Einheitszellenvolumen aufweist, als die ferromagnetische Phase (vgl. Abschnitt 2.4). Die folgende Diskussion beschränkt sich auf den Vergleich von Anfangs- und Endpunktkonfiguration.

Wenn dieses Phänomen als Indiz für eine Phasenseparation des  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N in Fe und FeN(NaCl) gedeutet werden kann, dann sollten Konfigurationen mit einer stärkeren Besetzung der Unordnungsplätze eine niedrigere Gesamtenergie als die Endpunktkonfiguration aufweisen. Um dies zu bestätigen, wurden zwei Konfigurationen untersucht, in denen ein zweiter Unordnungsplatz von einem N-Atom besetzt ist. Dazu wurde aus der zweiten, mit N besetzten Ebene ein weiteres N-Atom auf den Unordnungsplatz dieser Ebene gesetzt. Wenn dieses Atom aus der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene stammen soll, dann gibt es hierfür zwei Möglichkeiten: zum einen kann das N-Atome über dem diffundierenden den Platz wechseln (Konfiguration A), zum anderen kann das zweite N-Atom in dieser Ebene verwendet werden (Konfiguration B). Abbildung 2.40 zeigt die beiden betrachteten Konfigurationen. Beide sind energetisch günstiger als die Besetzung nur eines Unordnungsplatzes, am günstigsten ist die Konfiguration A.

Die Struktur der Zustandsdichte im paramagnetischen  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N ist dieselbe wie die des ferromagnetischen Zustandes. Die Fermienergie liegt nun aber zwischen dem mittleren und oberen Drittel des Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplexes. Die N(p)-Fe(d)-bindenden Zustände sind gegenüber diesem Komplex abgesenkt, die antibindenden Zustände liegen oberhalb des Fe(d)-Fe(d)-Komplexes.

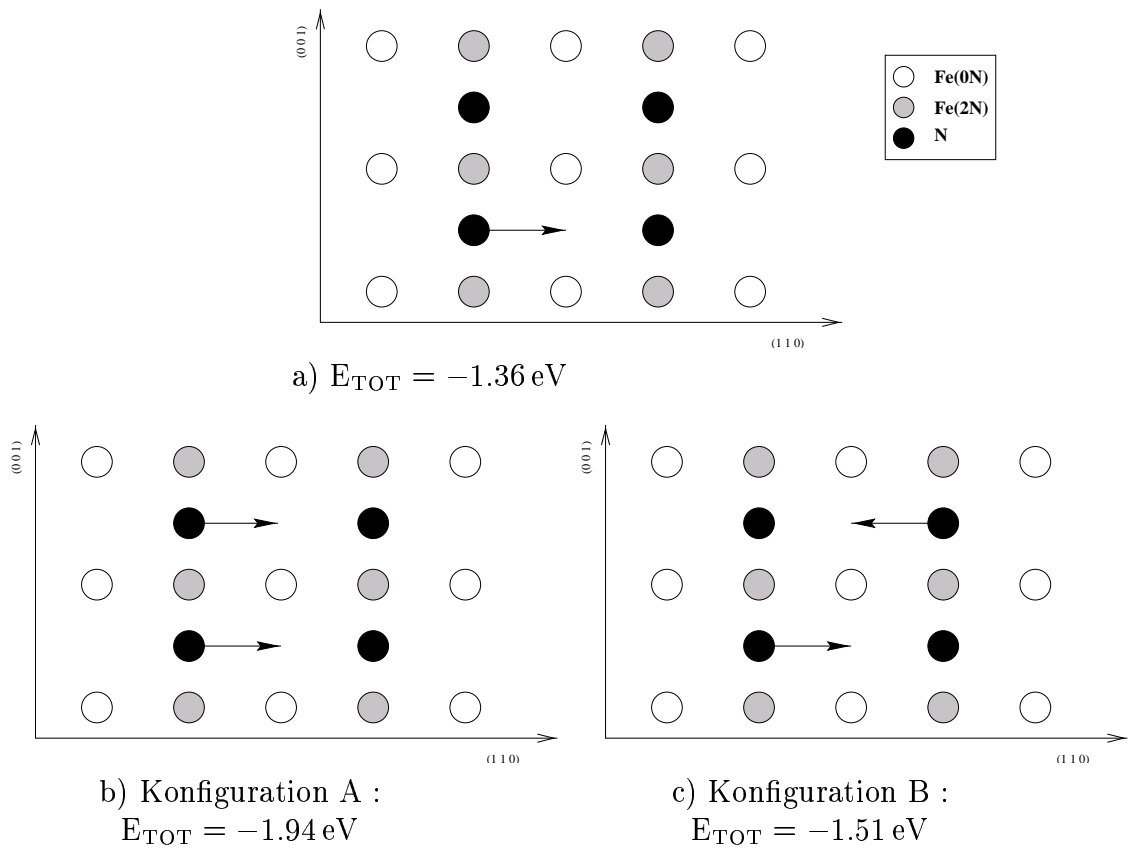


Abbildung 2.40: Die Abbildung zeigt die drei untersuchten paramagnetischen  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ -Cluster. Die Pfeile geben die Auslagerungsrichtung der N-Atome an. Bei a) handelt es sich um den Diffusionsendpunkt. Die Gesamtenergie ist relativ zum vollständig geordneten paramagnetischen  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  angegeben.

Die Ionenladungen wurde mit der Methode von Bader bestimmt und ergeben zum ferromagnetischen Fall vergleichbare Werte. So weist das N-Atom eine Ionenladung von  $-1.4 \text{ e}$  auf, die Fe-Atome eine positive Ionenladung, deren Betrag mit der Zahl an direkten N-Nachbarn ansteigt.

Für die Stabilität des Unordnungsplatzes ist der Einfluß einer Veränderung der N-Umgebung eines Fe-Atoms auf die Bindungsenergie wichtig. Dazu ist in Tabelle 2.8 die Anzahl von Fe-Atomen mit 0, 1, 2 oder 3 N-Atomen in der ersten Nachbarschaftsschale in den verschiedenen Konfigurationen aufgeführt. Mit abnehmender Gesamtenergie wächst die Zahl an Fe(3N)-Atomen in der Superzelle an. In der energetisch günstigsten Konfiguration A treten deutlich mehr Fe(2N)-Atome auf als in der Konfiguration B.

Konfiguration	Fe(0N)	Fe(1N)	Fe(2N)	Fe(3N)	$E_{\text{Band}} / \text{eV}$	$E_{\text{statik}} / \text{eV}$
Fe <sub>4</sub> N	8	0	24	0	0.00	0.00
Fe <sub>4</sub> N(Unord.)	8	6	16	2	2.97	-4.11
Konfig. B	6	10	12	4	9.01	-10.27
Konfig. A	8	4	16	4	6.50	-8.46

Tabelle 2.8: Zusammenfassung der N-Umgebungen und der Gesamtenergieanteile der betrachteten Konfigurationen des  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Mit  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N wird der perfekte Kristall bezeichnet, bei  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (Unord.) handelt es sich um die Endpunktskonfiguration im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Es werden zwei Beiträge zur Gesamtenergie aufgeführt: Der elektrostatische Energieanteil  $E_{\text{statik}}$  wurde den VASP-Rechnungen entnommen und beinhaltet sowohl den Elektron-Kern- als auch den Hartreeanteil der Coulombwechselwirkung. Mit steigender Zahl an Fe(1N)-Atomen nimmt die Bandenergie  $E_{\text{Band}}$  zu, die Stabilisierung erfolgt über die vergrößerte elektrostatische Wechselwirkung. Der jeweilige Energieanteil im perfekten Kristall wurde als Energienullpunkt verwendet.

Nimmt die Zahl der N-Nachbarn eines Fe-Atoms zu, so steigt der kovalente Beitrag zur Bandenergie an, da die bindenden N(p)-Fe(d)-Zustände gegenüber dem Fe(d)-Fe(d)-Bandkomplex abgesenkt werden. Darüber hinaus nimmt die Gesamtenergie ab, weil der elektrostatische Anteil an der Bindungsenergie aufgrund des größeren Ladungstransfers vom Fe zum N zunimmt. Der Endpunkt wird gegenüber der Ausgangskonfiguration stabilisiert, da die Zunahme an Bandenergie durch die auftretenden Fe(1N) von der Abnahme an elektrostatischer Energie kompensiert wird. Ebenso wird Konfiguration B gegenüber der Endpunktskonfiguration stabilisiert. Konfiguration A ist stabiler als Konfiguration B, da die Bandenergie aufgrund der größeren Zahl an Fe(2N) abnimmt.

Im ferromagnetischen Fall treten dieselben Mechanismen auf. Bei einer Abnahme der Zahl der N-Nachbarn wird aber die Bandenergie in stärkerem Maße erhöht als im paramagnetischen Zustand, da die voll besetzten Fe(d)-Fe(d)-Zustände des Majoritätsbandes nur einen sehr kleinen Beitrag zur Bindungsenergie leisten. Dagegen sind im paramagnetischen Zustand im wesentlichen bindende Fe(d)-Fe(d)-Zustände besetzt. In der Konfiguration des Diffusionsendpunktes kann der Verlust an Bindungsenergie durch die höhere Bandenergie also nicht mehr durch die Abnahme der elektrostatischen Energie kompensiert werden, so daß eine geordnete Besetzung der Oktaederlücken energetisch bevorzugt wird.

Aufgrund der Superzellenrechnungen wäre also oberhalb der Curietempera-

tur eine Phasenseparation des  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N zu erwarten. Dies wurde jedoch noch nicht direkt experimentell beobachtet. Andererseits beginnt nach einer Untersuchung von Rechenbach oberhalb der Curietemperatur von  $T_C = 773\text{K}$  die Zersetzung des  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N in  $\alpha$ -Fe, die man als den Beginn einer Phasentrennung ansehen kann. Darüber hinaus ist zu bedenken, daß auch bei Temperaturen oberhalb der Curietemperatur kleine ferromagnetische Domänen innerhalb des Materials vorliegen dürften.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre, daß der paramagnetische Zustand durch die DFT-Rechnungen nicht korrekt beschrieben wird, wie dies schon im  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N der Fall war.

Auch für das  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N wurde die Gesamtenergie der geordneten paramagnetischen Verbindung (Konfiguration A') mit der einer paramagnetischen Zelle verglichen, bei der ein N-Atom auf einen Unordnungsplatz C1 ausgelagert wird (Konfiguration B'). Die Gesamtenergie der geordneten Verbindung ist zwar geringer als die der Konfiguration B', allerdings nimmt die Energiedifferenz zwischen den beiden Konfigurationen von 500 meV im ferromagnetischen Fall auf 72 meV im paramagnetischen Fall ab. Betrachtet man den Ordnungs- und den Unordnungsplatz als eine Zwei-Niveaus-System, so folgt das Besetzungsverhältnis bei klassischen Teilchen einem Boltzmanngesetz. Wenn die Energiedifferenz zwischen beiden Konfigurationen abnimmt, dann nimmt die Besetzung des Ordnungsplatzes zugunsten der Besetzung des Unordnungsplatzes ab.

Neutronenbeugungsuntersuchungen von Leineweber et al. zur Unordnung des N in  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N belegen, daß es oberhalb von 450 K zu einem starken Anstieg der Besetzung des Unordnungsplatzes kommt[53]. Bei 650 K beträgt die Besetzung des Unordnungsplatzes etwa 16 %. Innerhalb dieses Temperaturintervalls nimmt das magnetische Moment am Fe von  $1.5 \mu_B$  auf  $0 \mu_B$  ab, die Curietemperatur des  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N beträgt  $T_C = 580\text{K}$ . Unter Verwendung des oben angeführten Boltzmannfaktors läßt sich aus der Besetzung des Unordnungsplatzes bei 650 K die experimentelle Energiedifferenz zwischen beiden Konfigurationen zu 60 meV abschätzen.

Die DFT-Rechnungen weisen somit auf einen Zusammenhang zwischen dem Magnetismus und der hohen Ordnung der Eisennitride hin. Die Zersetzung der Eisennitride bei höheren Temperaturen könnte somit eine Konsequenz aus dem Verschwinden des Magnetismus sein. Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen sind jedoch notwendig, um einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Magnetismus und der hohen Ordnung der N-Besetzung nachzuweisen.



# Kapitel 3

## Verbindungen des Typs $A_3N_4$ , $A \in \{\text{Si, Ge, Sn}\}$

### 3.1 Einleitung

Einige Nitride der Elemente der vierten Hauptgruppe in der Zusammensetzung  $A_3N_4$ <sup>1</sup> sind technologisch wichtige Materialien. Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das  $Si_3N_4$ . Diese Verbindung zeigt die typischen Eigenschaften von Nitriden, nämlich eine große Härte, Verschleißfestigkeit und große mechanische Festigkeit bis zu Temperaturen von etwa 1600 K [92]. Die Kombination dieser Eigenschaften mit der geringen Dichte des  $Si_3N_4$  erklärt die große technologische Bedeutung. Das Interesse an Verbindungen dieses Typs rührt außerdem von theoretischen Untersuchungen am  $C_3N_4$  her, nach denen diese Verbindung härter als Diamant sein soll[93].

Die Verbindungen  $Si_3N_4$  und  $Ge_3N_4$  wurden schon 1940 dargestellt [94][95][96] und kristallisieren in einer offenen Struktur, der sogenannten Phenakit-Struktur. Die elementare Baueinheit dieser Struktur sind Tetraeder aus N-Atomen, deren Schwerpunkt von den Si bzw. von den Ge-Atomen besetzt wird. Die Si-Atome sind vierfach von N-Atomen koordiniert, so wie sie in der Diamantstruktur vierfach von Si-Atomen koordiniert werden. Die N-Tetraeder werden eckenverknüpft angeordnet, so daß die N-Atome im Schwerpunkt eines gleichseitigen Dreiecks liegen, dessen Ecken von den Si-Atomen gebildet werden. Diese Dreiecke liegen in der ab-Ebene einer hexagonalen Einheitszelle und werden in c-Richtung gestapelt. Es lassen sich je nach Stapelfolge der Dreiecke zwei Phasen unterscheiden : In der  $\alpha$  – Phase ist die Stapelfolge ABCDA... , in der  $\beta$  – Phase dagegen ABABA... (siehe auch Abbildung 3.1).

---

<sup>1</sup>In diesem Kapitel wird mit A stets ein Atom der vierten Hauptgruppe bezeichnet, also  $A \in \{\text{C, Si, Ge, Sn}\}$

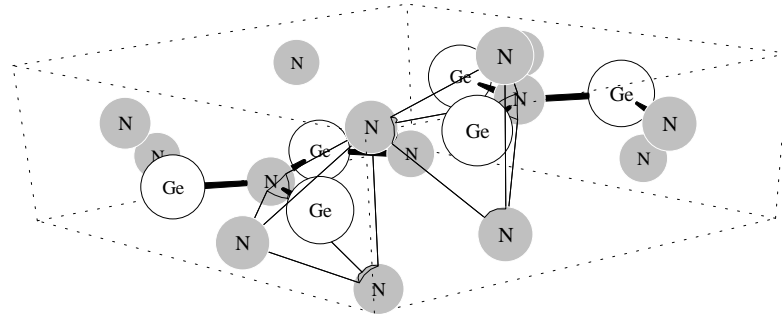


Abbildung 3.1: Dargestellt ist das  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  in der Phenakitstruktur. Auffällige Strukturmerkmale sind die eckenverknüpften N-Tetraeder, sowie die Lage des N im Schwerpunkt eines gleichseitigen Dreiecks, dessen Ecken von den Ge-Atomen besetzt werden.

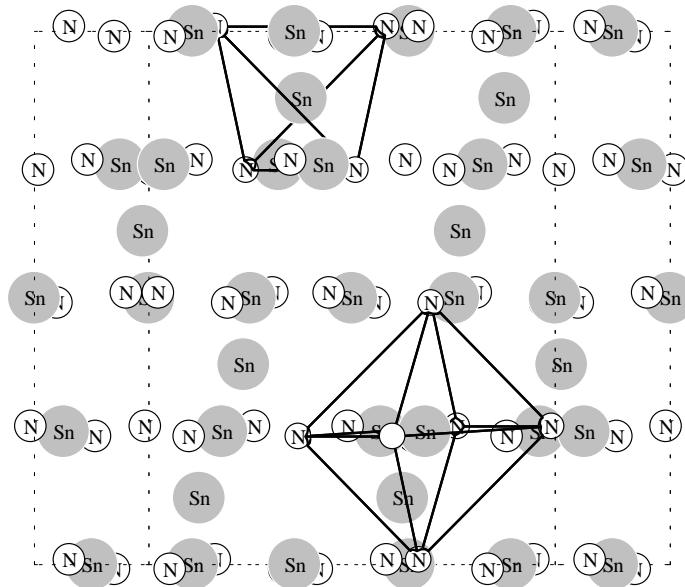


Abbildung 3.2: In der Spinellstruktur des  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  bilden die N-Atome ein kubisch dicht gepacktes Gitter. Die Abbildung zeigt die einfach kubische Einheitszelle. Die Sn-Atome besetzen sowohl Oktaederlücken als auch Tetraederlücken der N-Teilstruktur.

Strukturtyp	$V_0^{\text{Theo.}} / \text{\AA}^3$	$V_0^{\text{Exp.}} / \text{\AA}^3$
$\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$	71.53	72.87
$c - \text{Si}_3\text{N}_4$	58.41	59.32
$\beta - \text{Ge}_3\text{N}_4$	84.22	85.26
$c - \text{Ge}_3\text{N}_4$	68.05	–
$\beta - \text{Sn}_3\text{N}_4$	111.32	–
$c - \text{Sn}_3\text{N}_4$	89.39	91.86

Tabelle 3.1: Berechnete und experimentelle Zellvolumina je F.E. der Verbindungen  $\text{A}_3\text{N}_4$ . Die berechneten Volumina des  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  und des  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  wurden in der vorliegenden Arbeit bestimmt; die Ergebnisse zum  $\text{Si}_3\text{N}_4$  werden in [99] beschrieben. Die experimentellen Daten wurden [99, 100, 95, 98] entnommen.

Die Zustandsgleichungen für das oben erwähnte hypothetische  $\text{C}_3\text{N}_4$  in der  $\alpha$  – Phase, der  $\beta$  – Phase und in der  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ -Struktur wurden mit Hilfe von DFT-Rechnungen bestimmt[97]. Bei Normaldruck ist die  $\alpha$ -Phase energetisch am günstigsten, unter Druck findet jedoch ein Phasenübergang in die kubische  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ -Struktur statt.

Die Verbindung  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  konnte erst 1998 von Scotti dargestellt werden [98]. Eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung ergab, daß sie nicht in einer der oben angegebenen Strukturen, sondern in der Spinellstruktur kristallisiert (Abbildung 3.2). Ein Phasenübergang des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aus der  $\beta$  – Phase in die Spinellstruktur wurde von Zerr et al. bei Hochdruckexperimenten beobachtet[99].

Demnach kristallisiert das  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  schon bei Normaldruck in einer Hochdruckmodifikation des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Bei der Spinellstruktur handelt es sich um eine kubische Struktur, die eine deutlich größere Raumauffüllung als die Phenakitstruktur besitzt. Die N-Atome ordnen sich auf einem kubisch flächenzentrierten Gitter an. Während das A-Atom in der  $\beta$  – Phase ausschließlich tetraedrisch koordiniert ist, besetzen die A-Atome in der Spinellstruktur sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordinierte Plätze. Dabei werden doppelt so viele Oktaederlücken wie Tetraederlücken besetzt. Beim Phasenübergang von der Phenakit- in die Spinellstruktur nimmt erwartungsgemäß die Koordinationszahl der A-Atome und damit auch die Raumauffüllung zu.

Es stellt sich nun die Frage nach dem Mechanismus, der beim  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  zu einer stabilen Spinellstruktur führt. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die Veränderung des Bindungscharakters beim Übergang von der tetraedrischen Umgebung zur oktaedrischen Umgebung des Sn sein.

Verbindung	$E_g / \text{eV}$		$B / \text{Mbar}$	
	$\beta - A_3N_4$	$c - A_3N_4$	$\beta - A_3N_4$	$c - A_3N_4$
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3.92	3.25	2.5	3.0
$\text{Ge}_3\text{N}_4$	2.30	2.00	1.18	1.44
$\text{Sn}_3\text{N}_4$	0.43	0.63	0.76	1.14

Tabelle 3.2: Berechnete Bandlücken  $E_g$  und Kompressionsmoduli  $B$  der Verbindungen  $A_3N_4$ . Die Ergebnisse zum  $B$  des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  stammen aus [99]. In beiden Strukturen nimmt die Bandlücke mit zunehmender Ordnungszahl des Kations deutlich ab. Für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  ist die Bandlücke in der Phenakit-Struktur größer als im Spinell, beim  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  kehrt sich dieser Trend um. Die Abnahme der Bandlücke ist ein Indiz für eine Abnahme des kovalenten Bindungsanteils. Experimentell wurde die Bandlücke des  $c\text{-Sn}_3\text{N}_4$  zu 1.2 eV bestimmt[98]. Auch das Kompressionsmodul nimmt vom  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zum  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  hin ab und zeigt so die zunehmende Ionizität der Verbindung.

Den ersten Ansatzpunkt für die Analyse dieses Problems bietet die Variation der Kristallstruktur in den Elementverbindungen der vierten Hauptgruppe. Während C, Si und Ge in der Diamantstruktur kristallisieren, findet man Pb in einer fcc-Struktur. Das Sn stellt einen Übergangspunkt zwischen den vierwertigen Elementen C, Si und Ge und dem zweiwertigen Pb dar. Unterhalb einer Temperatur von  $13.2^\circ \text{C}$  kristallisiert Sn in der Diamantstruktur (vierfach koordiniert), oberhalb dagegen in einer tetragonalen Struktur, in der die Sn-Atome sechsfach koordiniert sind. Physikalisch läßt sich die Zunahme der Koordinationszahl mit steigender Ordnungszahl folgendermaßen verstehen: Mit zunehmender Masse der Atomkerne steigt die Größe der relativistischen Korrekturen an, die zu einer Absenkung der Energie der s-Valenzzustände gegenüber den p-Valenzzuständen führen (Darwin-Term). Das Anwachsen des Energieunterschiedes hat zur Folge, daß die  $sp^3$ -Hybridisierung energetisch ungünstiger als eine  $d^2sp^3$  Hybridisierung wird[101].

In den hier betrachteten, binären Verbindungen wird neben dem kovalenten auch ein ionogener Bindungsanteil vorhanden sein. Wenn die Bedeutung dieses Bindungsanteils zunimmt, dann wäre dies zweiter Mechanismus, der eine Struktur mit größerer Koordinationszahl energetisch bevorzugen würde.

Um diesen Fragen nachzugehen, wurden für das  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  und das  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  Gesamtenergierechnungen bei unterschiedlichen Volumina der Einheitszelle durchgeführt, um so das Phasendiagramm zu bestimmen. Eine vergleichbare Rechnung wurde von Zerr et al. für das  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bereits durchgeführt[99]. Aus den Zustandsgleichungen kann das Volumen der Gleichgewichtsstruktur

Element	Si	Ge	Sn	N
$R_{\text{MT}}/\text{a.u.}$	1.5	2.0	2.2	1.5

Tabelle 3.3: Die angegebenen Muffin-Tin-Radien ( $R_{\text{MT}}$ ) wurden sowohl in der Phenakit- als auch in der Spinellstruktur auf allen Plätzen einer Atomsorte verwendet, um so die Vergleichbarkeit der berechneten partiellen Zustandsdichten zu gewährleisten.

bestimmt werden. Anhand von LAPW-Rechnungen für die Gleichgewichtsstrukturen wird der Bindungsmechanismus der jeweiligen Struktur in den folgenden Abschnitten diskutiert und die Variation mit der Ordnungszahl des Kations untersucht. Abschließend werden die berechneten Phasendiagramme unter Berücksichtigung der Bindungsmechanismen diskutiert. Dabei wird gezeigt, daß sowohl die Abnahme des kovalenten Bindungsanteils als auch der zunehmende Ladungstransfer dazu führen, daß im  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  die Grundzustandsstruktur die Spinellstruktur ist.

### Technische Details der Gesamtenergierechnungen

Die Einheitszelle der Phenakit- und auch der Spinellstruktur enthält zwei Formeleinheiten  $\text{A}_3\text{N}_4$ . Daher wurden die Phasendiagramme für  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  und  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  in der Phenakit- und der Spinellstruktur mit dem Programmpaket VASP bestimmt. Es kamen in beiden Fällen ultraweiche Pseudopotentiale zum Einsatz, bei denen die d-Zustände eingefroren waren (siehe Anhang C). Als Austausch- und Korrelationsfunktional wurde die LDA verwendet; die Wellenfunktion wurde in 180 Basisfunktionen pro Atom entwickelt. Da es sich bei diesen Verbindungen um Halbleiter handelt, ist ein relativ dünnes Stützstellennetz im k-Raum für die Konvergenz der Gesamtenergie ausreichend. Für die kubische Struktur wurden 20 k-Punkte, für die hexagonale 32 k-Punkte im irreduziblen Teil der Brillouinzone berücksichtigt.

Die Zustandsfunktion wurde bestimmt, indem zu vorgegebenem Volumen die internen Strukturparameter relaxiert wurden. An die berechneten Gesamtenergien wurde eine Murnaghgleichung 1. Art angepaßt [102]. Aus ihr kann neben dem Gleichgewichtsvolumen auch das Kompressionsmodul bestimmt werden.

Zur weiteren Untersuchung der Bindungseigenschaften wurden für die berechneten Gleichgewichtsvolumina LAPW-Rechnungen durchgeführt. Die Basisatzgröße und das Stützstellengitter im k-Raum wurde wie bei den Pseudopotentialrechnungen gewählt. Bei den Muffin-Tin-Radien mußte ein Kompromiß zwischen maximaler Größe und der Vergleichbarkeit zwischen den

verschiedenen Strukturen gefunden werden. Daher wurde in allen Verbindungen der Muffin-Tin-Radius des N auf 1.5 a.u. festgesetzt. Für die beiden A-Plätze in der Spinellstruktur wurde ebenfalls derselbe Muffin-Tin-Radius gewählt. Die Radien sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

### 3.2 Die chemische Bindung im $\beta$ - $A_3N_4$

$\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  kristallisieren in der Phenakitstruktur. Aufgrund der tetraedrigen Koordination der A-Atome ist zu erwarten, daß die Bindung zu den N-Atomen von  $sp^3$ -Hybridorbitalen des A-Atoms aufgebaut wird. Die planare Koordination des N begünstigt die Bildung von  $sp^2$ -Hybridorbitalen. Das nicht hybridisierte p-Orbital ist senkrecht zur ab-Ebene orientiert und zeigt auf ein weiteres N-Atom der folgenden Stapel Ebene. Da der N-N-Abstand aber deutlich größer als die Summe der kovalenten Radien ist, ist hier allenfalls eine sehr schwache Bindung zu erwarten.

Diese, aus geometrischen Überlegungen gewonnenen, Bindungsverhältnisse lassen sich durch eine Analyse der berechneten Zustandsdichte verifizieren. Die Diskussion wird exemplarisch an der Zustandsdichte des  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  in Abbildung 3.3 geführt. Dabei handelt es sich um einen Nichtleiter mit einer Bandlücke von  $E_g = 3.92\text{eV}$ . Erfahrungsgemäß wird die Größe der Bandlücke durch die DFT-Rechnungen um etwa 50% unterschätzt[103]. Die dargestellte Zustandsdichte gliedert sich in drei Bandkomplexe:

In dem energetisch tiefstliegenden Bandkomplex zwischen -18 eV und -14 eV liegen 16 Zustände (Bereich I). Daran schließt sich der obere Valenzbandkomplex an, den zwischen -10 eV und der Fermienergie bei 0 eV 48 Zustände bilden (Bereich II). Oberhalb der Bandlücke beginnen die Leitungsbänder.

Die partiellen Zustandsdichten der beiden inäquivalenten N-Positionen in Abbildung 3.3 unterscheiden sich nur in Details voneinander. In beiden Fällen dominieren die N(s)-Zustände den unteren Valenzbandkomplex (Bereich I). In dem oberen Valenzbandkomplex (Bereich II) ist der N(s)-Anteil sehr gering, es treten hier überwiegend N(p)-Zustände auf. Diesen sind bis etwa 2 eV unterhalb der Fermienergie s- und p-artige Zustände des Si zugemischt. Im jeweils unteren Bereich eines Bandkomplexes dominieren die Si(s)-Zustände, im oberen die Si(p)-Zustände. In einem Bereich zwischen -2 eV und der Fermienergie liegen nahezu ausschließlich N(p)-Zustände. Eine Projektion der partiellen Zustandsdichte der N-Atome auf p-Orbitale, die parallel zur c-Achse orientiert sind, belegt, daß es sich dabei um die oben erwähnten, senkrecht zur ab-Ebene orientierten N(p)-Zustände handelt, die nicht an der  $sp^2$ -Hybridisierung beteiligt sind. Ihre geringe Dispersion ist ein Indiz für ein kleines Hopping zwischen diesen Zuständen aufgrund des großen N-N-

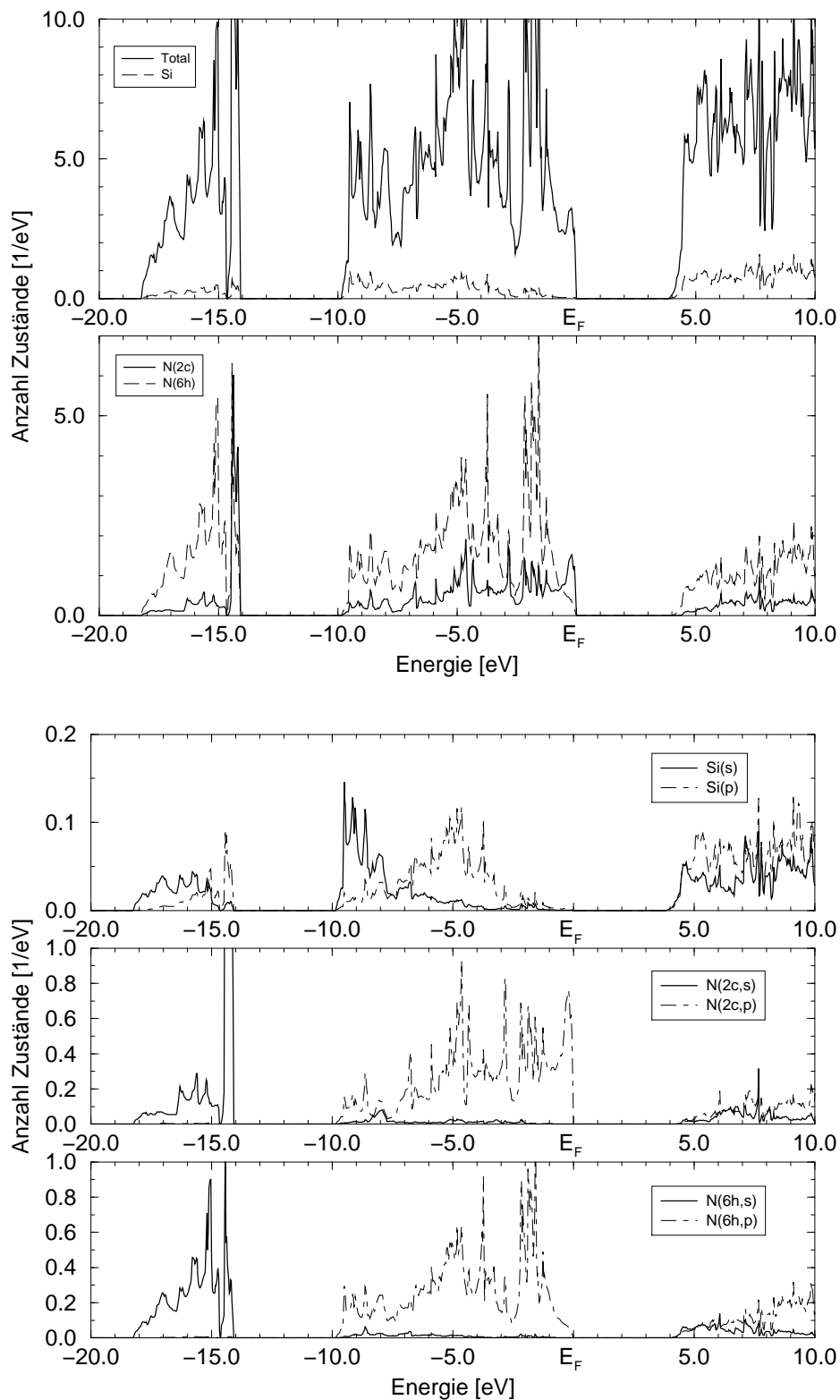
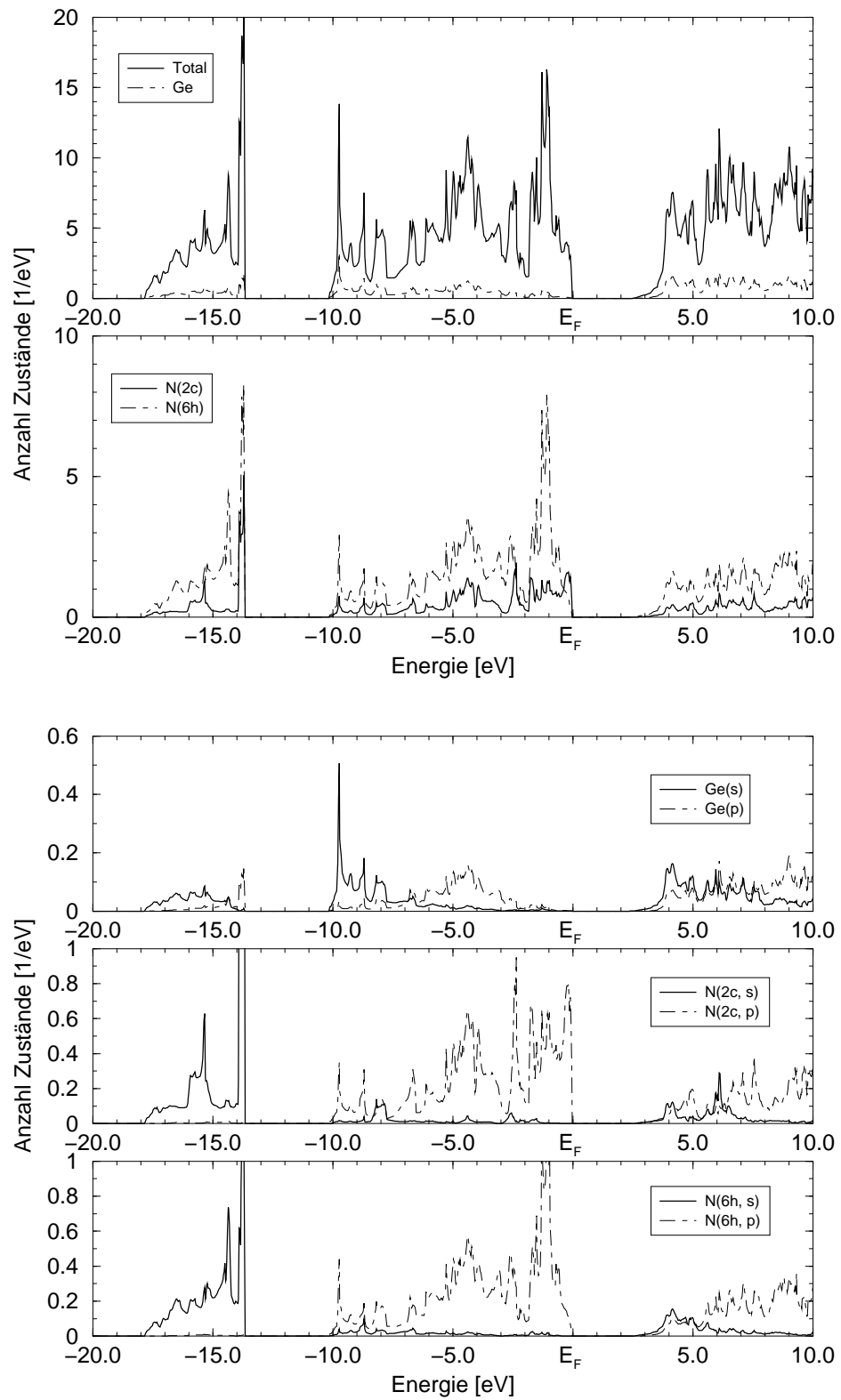
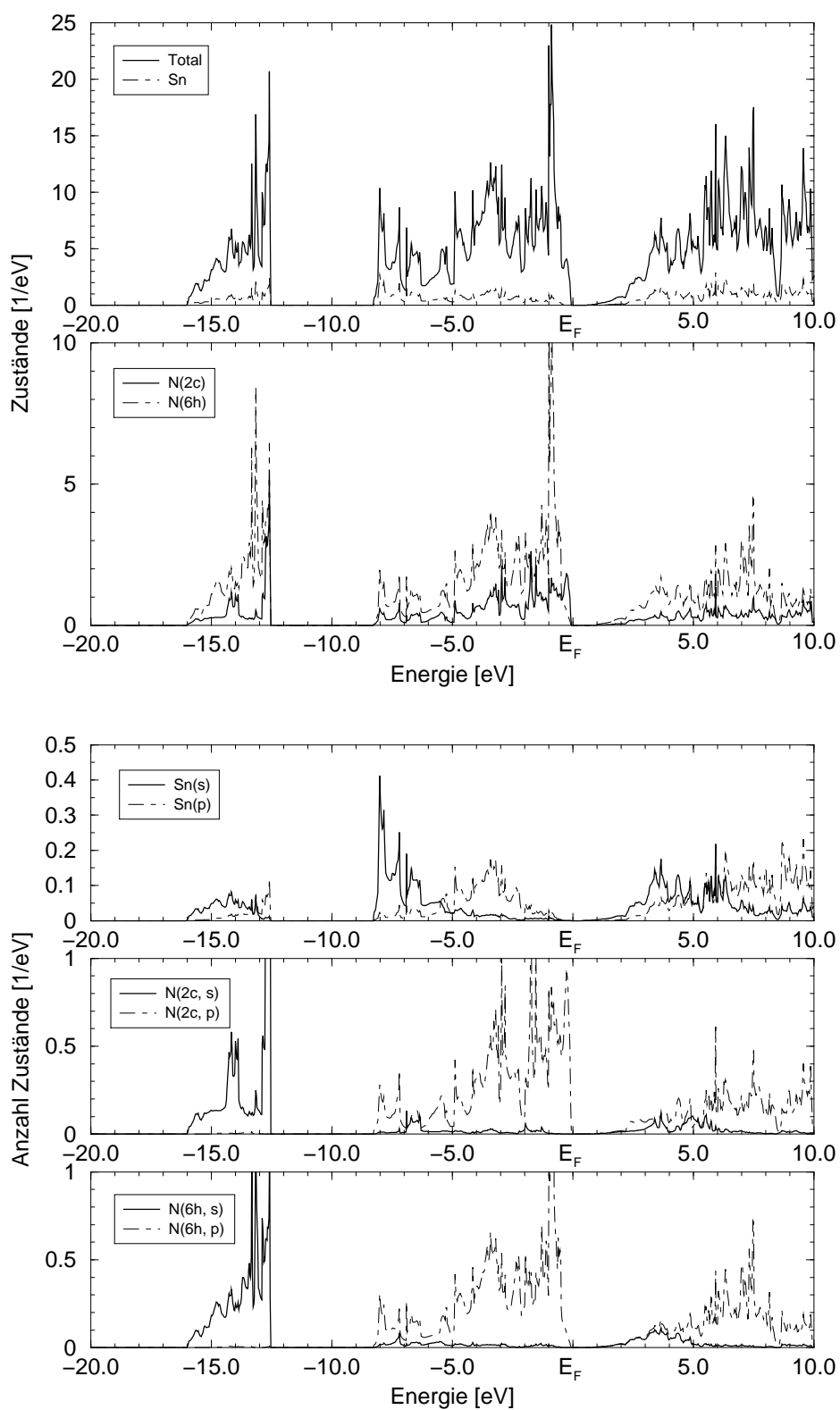


Abbildung 3.3: Gesamte und partielle Zustandsdichten des  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Die partiellen Zustandsdichten geben nur den Anteil der Wellenfunktion wieder, der innerhalb des Muffin-Tin-Bereichs liegt. Die beiden N-Plätze werden durch ihre Wyckoff-Position gekennzeichnet. Die Fermienergie liegt, wie auch in allen folgenden Darstellungen von Zustandsdichten, bei 0 eV.

Abbildung 3.4: Gesamte und partielle Zustandsdichten des  $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ .



Abbildung 3.5: Gesamte und partielle Zustandsdichte des  $\beta$ - $\text{Sn}_3\text{N}_4$ .

	$c - A_3N_4$	$\beta - A_3N_4$
Si(Tetraederplatz)	+1.17	+1.06
Si(Oktaederplatz)	+1.29	–
N(2c)	-0.94	-0.78
N(6h)	–	-0.80
Ge(Tetraederplatz)	+1.40	+1.38
Ge(Oktaederplatz)	+1.50	–
N(2c)	-1.10	-0.99
N(6h)	–	-1.05
Sn(Tetraederplatz)	+1.52	+1.57
Sn(Oktaederplatz)	+1.68	–
N(2c)	-1.22	-1.05
N(6h)	–	-1.22

Tabelle 3.4: Ionenladungen ermittelt nach der Badermethode. Die Wyckoff-Position der N-Atome in der Phenakitstruktur ist in Klammern angegeben. Der Ladungstransfer erfolgt vom Kation zum Stickstoff und nimmt mit steigender Ordnungszahl des Kations zu. Der Ladungstransfer von einem A-Atom auf einem Oktaederplatz zum Stickstoff ist stets größer als der von einem A-Atome auf einem Tetraederplatz.

Abstandes. Da infolgedessen die N-Zustände die Oberkante des Valenzbandes dominieren, ist eine signifikante Verringerung der Bandlücke durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung nur dann zu erwarten, wenn die antibindenden Si-Zustände an der Unterkante des Leitungsbandes stark abgesenkt würden. Aufgrund des großen Si(s)-Anteils an diesen Zuständen, der in den schwereren Verbindungen noch zunimmt, ist aber kein großer Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Größe der Bandlücke zu erwarten. In einer Rechnung für das  $Sn_3N_4$ , in der die Spin-Bahn-Wechselwirkung als Störung berücksichtigt wurde, veränderte sich die Größe der Bandlücke nicht. Ein Anzeichen des starken kovalenten Bindungsanteils der Si-N-Bindung ist die große Ähnlichkeit der partiellen Zustandsdichten von Si und N in Bereich I und Bereich II, die eine starke Hybridisierung der Zustände anzeigt. Mit Hilfe der Projektion von Blochzuständen des Kristalls auf die Muffin-Tin-Kugeln der verschiedenen Atome lassen sich die Anteile der atomaren Wellenfunktionen an diesen Zuständen bestimmen. Eine Analyse von Zuständen am A und am M-Punkt der Brillouinzone zeigt, daß im  $\beta$ - $Si_3N_4$  Anteile von bis zu 25% an den Zuständen, die von dem jeweils anderen Atom dominiert werden, auftreten können. Mit steigender Ordnungszahl des Kations nimmt

Material	Platz	$\rho_0^{\text{Element}} - \rho_0^{\text{Verbindung}} / \frac{e}{(\text{a.u.})^3}$
$\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$	–	1.01
c – $\text{Si}_3\text{N}_4$	Tetraederplatz	1.00
c – $\text{Si}_3\text{N}_4$	Oktaederplatz	1.48
$\beta - \text{Ge}_3\text{N}_4$	–	5.66
c – $\text{Ge}_3\text{N}_4$	Tetraederplatz	5.42
c – $\text{Ge}_3\text{N}_4$	Oktaederplatz	6.69
$\beta - \text{Sn}_3\text{N}_4$	–	14.59
c – $\text{Sn}_3\text{N}_4$	Tetraederplatz	11.58
c – $\text{Sn}_3\text{N}_4$	Oktaederplatz	15.40

Tabelle 3.5: Die Tabelle zeigt die Differenz der Ladungsdichte am Kernort  $\rho_0$  zwischen dem Elementkristall und dem Element in den Verbindungen. Als Kristallstruktur des Elements wurde die Diamantstruktur mit der experimentellen Gitterkonstanten gewählt. In allen Fällen nimmt die s-artige Ladungsdichte an den A-Atomen aufgrund des Ladungstransfers vom Ge/Sn zum N ab. Auffällig ist die Veränderung des Wertes für das A-Atom auf dem Tetraederplatz im Phenakit : Im  $\beta - \text{Ge}_3\text{N}_4$  liegen die Werte der Tetraederplätze in beiden Strukturtypen nahe beieinander, im  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  sind dagegen der Tetraederplatz im Phenakit und der Oktaederplatz vergleichbar. Dies entspricht dem Trend der Ionenladungen aus der Baderanalyse.

dieser Anteil ab. Dabei ist jedoch anzumerken, daß aufgrund der offenen Struktur nur zwischen 50% und 60% des Zustandes innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln liegt. Dies kann zu Verfälschungen der Ergebnisse führen.

Die Ladungsdichte ist dieser Beschränkung jedoch nicht unterworfen. Darüber hinaus erlaubt sie einen direkten Vergleich mit elementaren Vorstellungen zur kovalenten Bindung. Abbildung 3.6 zeigt die Ladungsdichte von  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  in der ab-Ebene. Die Ladungsdichte um das N-Atom ist anisotrop und fällt in Richtung der Si-Atome langsamer ab als in Richtung der Seitenhalbierenden des von den Si-Atomen gebildeten Dreiecks. Auch in Richtung der zweitnächsten Nachbarn, drei N-Atomen, nimmt die Ladungsdichte langsamer ab, obwohl dieser Abstand um etwa 1 Å größer ist als der zu den Si-Atomen. Es treten aber keine Bindungsladungen auf, wie sie vom Si her bekannt sind.

Ein genaueres Bild über die Umverteilung der Ladungsdichte in Folge der chemischen Bindung ergibt sich aus der Differenzladungsdichte, die in Abbildung 3.7 die Differenz von selbstkonsistenter Ladungsdichte und einer Überlagerung atomarer Ladungsdichten zeigt. Im interstitiellen Bereich und

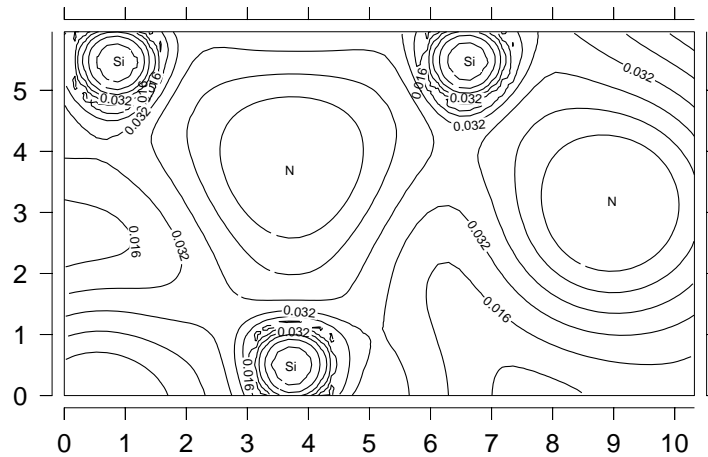


Abbildung 3.6: Ladungsdichte in der  $ab$ -Ebene des  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Die Ladungsdichte ist in Einheiten von  $\frac{e}{(\text{a.u.})^3}$ , die Größen auf den Achsen sind in a.u. angegeben. Die Ladungsdichten aufeinanderfolgender Höhenlinien unterscheiden sich um einen Faktor 2.

am Si-Atom hat die Ladungsdichte abgenommen. Diese Ladung ist im wesentlichen auf die Bindungsachse zwischen Si und N-Atom geflossen, wo sich ein Maximum der Differenzladung gebildet hat.

Darüber hinaus findet man auch auf der Verbindungsachse zwischen benachbarten N-Atomen eine Abnahme der Ladungsdichte. Die oben erwähnte höhere Ladung zwischen den N-Atomen ist also nur eine Folge der Überlagerung atomarer Ladungsdichten und kein Indiz für eine kovalente Bindung.

Bei Erhöhung der Ordnungszahl des Kations verringert sich die Bandlücke deutlich (siehe Tabelle 3.2) In einem tight-binding-Modell entsteht eine Bandlücke, wenn die Aufspaltung zwischen bindenden und antibindenden Zuständen größer als die Auffächerung der Bänder durch den Überlapp ist. Eine Abnahme der Bandlücke kann also als Indiz für eine Verringerung der Stärke der kovalenten Bindung gewertet werden.

Da der kovalente Bindungsanteil im wesentlichen auf der  $sp^3$ -Hybridisierung beruht, läßt sich der Grad der Durchmischung von s und p Zuständen am A-Atom als Indikator für die Bedeutung dieser Bindungskomponente benutzen. Ein Vergleich des Bereichs II der Zustandsdichten von  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\beta$ - $\text{Sn}_3\text{N}_4$  zeigt eine Abnahme der Beteiligung p-artiger Zustände an der unteren Bandkante infolge der Zunahme der Energiedifferenz der on-site-Energien von s- und p-Zuständen. Dies läßt sich quantifizieren, wenn man das Verhältnis des Abstandes der Bandschwerpunkte von s- und p-Bändern zur Bandbreite

des oberen Valenzbandkomplexes bestimmt. Hier findet man, ähnlich wie bei den Elementen in der Diamantstruktur, eine Zunahme des Verhältnisses mit steigender Ordnungszahl.

In Folge dieses Trends nimmt die Höhe des Maximums der Differenzladungsdichte von  $0.05 \frac{e}{(\text{a.u.})^3}$  im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auf  $0.032 \frac{e}{(\text{a.u.})^3}$  im  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  ab (siehe Abbildungen 3.7 und 3.9).

Im Gegensatz zu den Elementkristallen tritt bei den  $\beta - A_3N_4$ -Verbindungen auch ein ionogener Bindungsanteil auf. Aufgrund der größeren Elektronegativität des N ist ein Ladungstransfer vom Si zum N hin zu erwarten. Bei Zunahme der Ordnungszahl des Kations sollte der Ladungstransfer zunehmen, da Ge und Sn eine geringere Elektronegativität als das Si aufweisen. Um den Ladungstransfer zu untersuchen, wurden, wie bei den Eisennitriden, Ionenladungen mit Hilfe der Methode von Bader berechnet. Die Ergebnisse sind für die Nitride vom Typ  $A_3N_4$  in Tabelle 3.4 zusammengestellt. Im Fall des  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ergibt sich für jedes N-Atom eine Ionenladung von  $-0.8 e$ . Der Unterschied zwischen den N-Plätzen von  $0.02 e$  ist kleiner als der Fehler der Methode. Aufgrund dieses Ladungstransfers haben die Si-Atome eine Ionenladung von  $1.06 e$ .

Bei einer Variation des Kations vom Si zum Sn nimmt die Größe des Ladungstransfers zu. Das Sn-Atom gibt etwa  $0.8 e$  mehr an die N-Atome ab. Die Differenzladungsdichte in Abbildung 3.9 zeigt die damit einhergehende Verschiebung des Schwerpunktes der Ladungszunahme auf der Bindungsachse.

Als Quelle des Ladungstransfers kommen die s-Zustände der A-Atome in Frage. Da nur diese zur Ladungsdichte am Kernort  $\rho_0$  beitragen, läßt sich diese Hypothese mit Hilfe der berechneten Ladungsdichte überprüfen. Darüber hinaus ist diese Größe auch experimentell zugänglich, z.B. als Isomeriever-schiebung in der Mößbauerspektroskopie. Tabelle 3.5 führt die Differenz von  $\rho_0$  zu dem Wert in der Elementverbindung auf. Bei allen Kationen hat die s-artige Ladungsdichte gegenüber dem Elementkristall abgenommen. Neben dem Transfer s-artiger Ladung zum N kann auch die erhöhte Besetzung der p oder d-Zustände aufgrund von Kovalenzeffekten zu einer Abnahme von  $\rho_0$  führen. Da dies aber nur auf indirektem Wege durch Abschirmeffekte geschieht, ist in dem Ladungstransfer der primäre Effekt zu sehen.

Mit steigender Ordnungszahl des A-Elementes nimmt auch der Unterschied in  $\rho_0$  zu, so wie auch die Ionenladung zunimmt. Der ionogene Bindungsanteil wächst also mit steigender Ordnungszahl an.

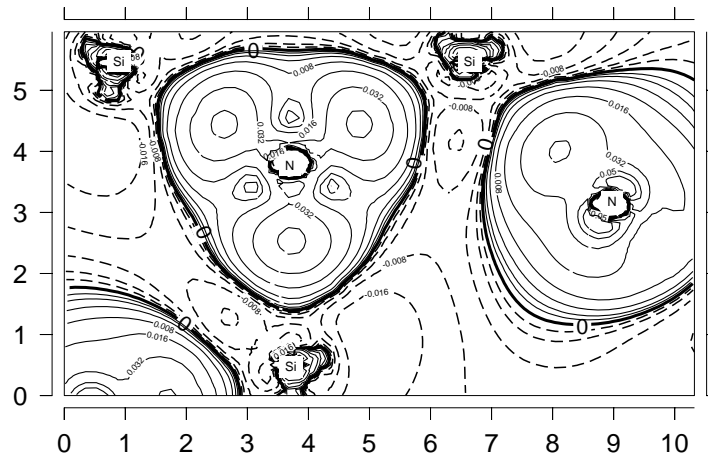


Abbildung 3.7: Differenz zwischen der Ladungsdichte in der  $ab$ -Ebene des  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und einer Überlagerung atomarer Ladungsdichten. Die Ladungsdichte ist in Einheiten von  $\frac{e}{(\text{a.u.})^3}$ , die Einheiten auf den Achsen sind in a.u. angegeben. Wie in allen folgenden Darstellungen der Differenzladungsdichte bezeichnen gestrichelte Höhenlinien Bereiche aus denen Ladungsdichte abgeflossen, durchgezogene Höhenlinien solche in die Ladungsdichte hineingeflossen ist. Die Dichten aufeinanderfolgender Höhenlinien unterscheiden sich um einen Faktor zwei. Im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist der Ladungsfluß auf die Si–N–Bindung gut zu erkennen. Die vermeintliche Bindung zwischen benachbarten N-Atomen ist ein Effekt der Überlagerung atomarer Ladungsdichten, da auf dieser Verbindungslinie die Ladungsdichte abnimmt.

Zusammenfassend kann man die A–N–Bindung in  $\beta$ - $A_3\text{N}_4$  als eine gemischt kovalent-ionogene Bindung beschreiben, deren kovalenter Anteil mit steigender Ordnungszahl des Kations abnimmt. Die Zunahme des ionogenen Anteils läßt erwarten, daß die relativ offene Struktur instabil gegen eine Struktur mit größerer Koordinationszahl ist. Eine solche Struktur ist die Spinellstruktur, in der das  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  kristallisiert.

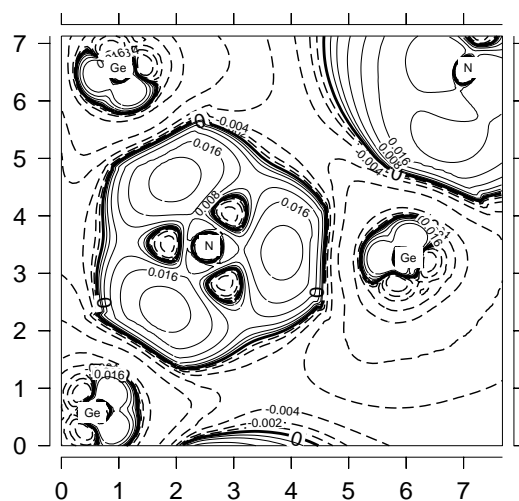


Abbildung 3.8: Differenzladungsdichte in der ab-Ebene des  $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$ . Die Einheiten und Bezeichnungen wurden wie oben beschrieben gewählt.

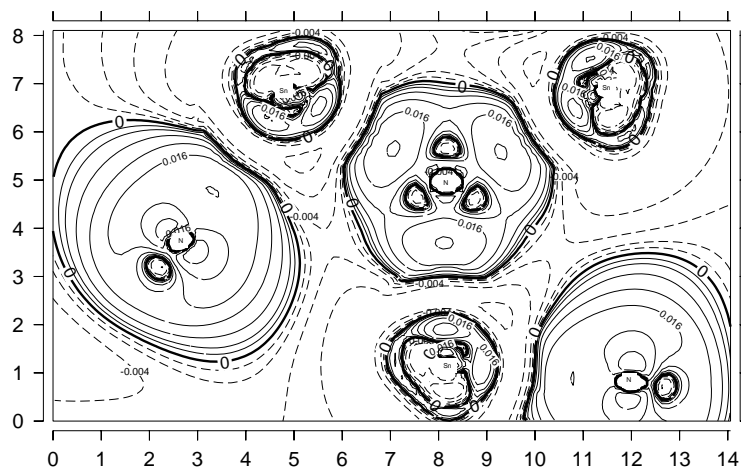


Abbildung 3.9: Differenzladungsdichte in der ab-Ebene des  $\beta$ - $\text{Sn}_3\text{N}_4$ . Die Einheiten wurden wie in den anderen Differenzladungsdichtedarstellungen gewählt. Aufeinanderfolgende Höhenlinien unterscheiden sich um einen Faktor zwei.

### 3.3 Die chemische Bindung im $c\text{-}A_3N_4$

Im Unterschied zur Phenakitstruktur treten in der Spinellstruktur zwei inäquivalente A-Plätze auf, die sich auch durch ihre Koordinationszahl deutlich unterscheiden. Ein Drittel der A-Atome besetzt Tetraederlücken, zwei Drittel besetzen Oktaederlücken der kubisch dichtgepackten N-Teilstruktur.

Da eine Variation des Kations die Zustandsdichte nur in Details verändert, sollen die gemeinsamen Aspekte am Beispiel des  $c\text{-}Sn_3N_4$  diskutiert werden: Die Bandstruktur des  $c\text{-}Sn_3N_4$  zeigt, daß es sich um einen Isolator (bei  $T=0$ ) mit einer direkten Bandlücke handelt, bei dem sich sowohl die Oberkante des Valenzbandes als auch die Unterkante des Leitungsbandes am  $\Gamma$ -Punkt befindet.

Der in Abbildung 3.5 dargestellte Valenzbandbereich zeigt nur die  $Sn(5s)$  und  $Sn(5p)$ -Zustände, die  $4d$ -Bänder liegen bei etwa  $-20$  eV. Die Zustandsdichte läßt sich in 3 Bandbereiche gliedern, deren N-Anteile an der Zustandsdichte im Folgenden aufgeführt sind:

- Zwischen  $-16$  eV und  $-15$  eV liegen 2 Zustände mit großem N(s), aber verschwindendem N(p) Anteil. Im  $c\text{-}Si_3N_4$  und im  $c\text{-}Ge_3N_4$  ist dieser Komplex durch eine kleine Bandlücke von dem folgenden Bandkomplex getrennt.
- In dem Energiebereich zwischen  $-15$  eV und  $-12$  eV liegen 14 weitere Zustände. Der Anteil der N-Atome an diesen Zuständen hat überwiegend N(s)-Charakter. Diesen sind  $Sn(s)$ -Zustände von beiden  $Sn$ -Plätzen beigemischt; an der oberen Bandkante treten auch  $Sn(p)$ -Anteile auf. Diese beiden Bandkomplexe werden in der folgenden Diskussion als N(s)-Komplex bezeichnet.
- Zwischen  $-9$  eV und der Fermienergie bei  $0$  eV liegen 48 Zustände. Der N-Beitrag wird nahezu ausschließlich von N(p)-Zuständen gebildet. Nur an der unteren Bandkante findet man Zustände mit N(s)-Charakter. Daher wird dieser Bandkomplex in der folgenden Diskussion der  $Sn$ -Anteile als N(p)-Komplex bezeichnet.

Für die Analyse des Bindungstyps ist ein Vergleich der partiellen Zustandsdichten der  $Sn$ -Plätze besonders aufschlußreich.

In dem N(s)-Bereich hat die partielle Zustandsdichte der  $Sn$ -Atome vor allem s-Charakter. In dem kleinen abgespaltenen Energiebereich zwischen  $-16$  eV und  $-15$  eV, sowie an der Unterkante des oberen N(s)-Bereichs überwiegt der Anteil der oktaedrisch koordinierten  $Sn$ -Atome, im oberen N(s)-Bereich tragen die tetraedrisch koordinierten  $Sn$ -Atome stärker zur Zustandsdichte



bei. Einen signifikanten p-Charakter hat die partielle Zustandsdichte des Sn-Atoms in dem N(s)-Bereich nur an der Oberkante des Bandkomplexes zwischen -15 eV und -12 eV.

Auch an der Unterkante des N(p)-Komplexes hat die partielle Zustandsdichte der Sn-Atome einen stärkeren s-Charakter als p-Charakter. Allerdings ist am tetraedrisch koordinierten Sn eine deutlich stärkere Beimischung von p-artigen Zuständen zu finden als am oktaedrisch koordinierten. Aufgrund der tetraedrischen Umgebung sind die Bindungsorbitale hier  $sp^3$ -Hybride, während in der oktaedrischen Umgebung die p-Orbitale die Bindungsorbitale darstellen. Die s-p Mischung ist sehr gering. An beiden Plätzen dominiert die p-artige Zustandsdichte die Oberkante des Valenzbandes. Die Unterkante des Leitungsbandes bilden die antibindenden Gegenstücke zu den s-dominierten Zuständen an der Unterkante des N(p)-Bereichs.

Neben der schon erwähnten Abspaltung des untersten Bandkomplexes verschiebt sich bei Variation des Kations das spektrale Gewicht von s- und p-Zuständen. Sowohl am Tetraederplatz als auch am Oktaederplatz nimmt die p-artige Zustandsdichte im unteren Bereich des N(p)-Komplexes mit abnehmender Ordnungszahl zu. Dieser Trend ist am Tetraederplatz noch ausgeprägter als am Oktaederplatz. Es liegt nahe, diese Verschiebung des spektralen Gewichtes bei zunehmender Ordnungszahl mit einer Abnahme der  $sp^3$ -Hybridisierung zu identifizieren. Dieses Verhalten findet man auch in den Elementen der vierten Hauptgruppe.

Zur weiteren Analyse der kovalenten Bindung ist wieder die Differenzladungsdichte ein geeignetes Hilfsmittel. Abbildungen 3.16 bis 3.18 zeigen die Differenzladungsdichten um einen Tetraederplatz für die Kationen Si, Ge und Sn. Wie schon in der  $\beta$ -Phase liegt in allen drei Fällen ein Maximum des Ladungsdichtezuflusses auf der Bindungsachse zwischen Kation und N-Atom. Die Höhe dieses Maximums nimmt mit steigender Ordnungszahl des Kations ab. Dies kann man zusammen mit der Interpretation der Zustandsdichte im Sinne einer Abnahme des kovalenten Bindungsanteils deuten.

Am Oktaederplatz (siehe Abbildungen 3.19 bis 3.21) findet man ein vergleichbares Verhalten. Die Zunahme an Ladungsdichte auf der Bindungsachse nimmt vom  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  zum  $c\text{-Sn}_3\text{N}_4$  hin immer weiter ab. Dadurch wird die Ladungsdichte zunehmend homogener über den interstitiellen Bereich der Einheitszelle verteilt.

Eine Analyse der Ionenladung (Tabelle 3.4) belegt die Zunahme des Ladungstransfers mit steigender Ordnungszahl. Dabei ist am Oktaederplatz die Ionenladung des A-Atoms stets größer als auf dem Tetraederplatz. Die tetraedrisch koordinierten A-Atome haben eine ähnliche Ionenladung wie die in der Phenakitstruktur. Die N-Ladung von bis zu -1.2 e ist von einer Größenordnung, wie sie auch in den Nitriden der Übergangsmetalle zu finden

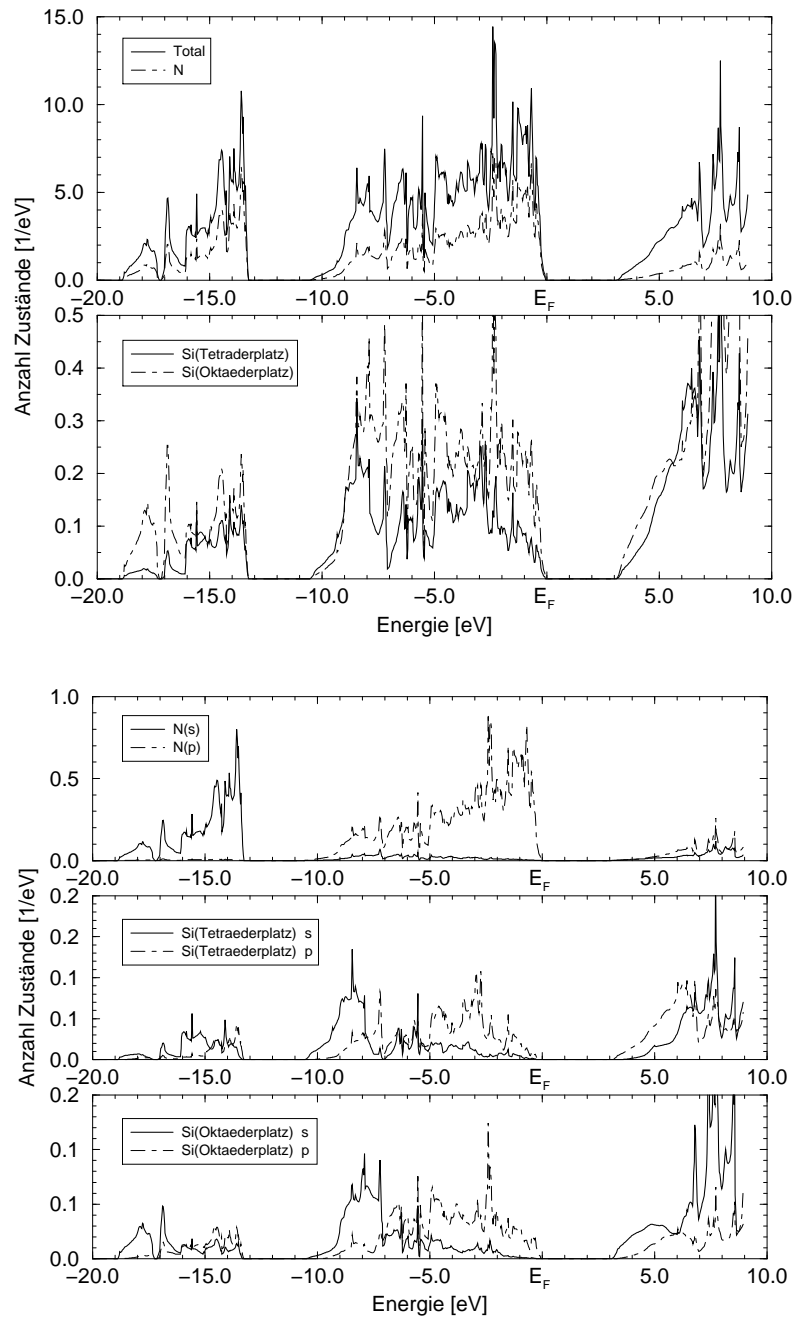
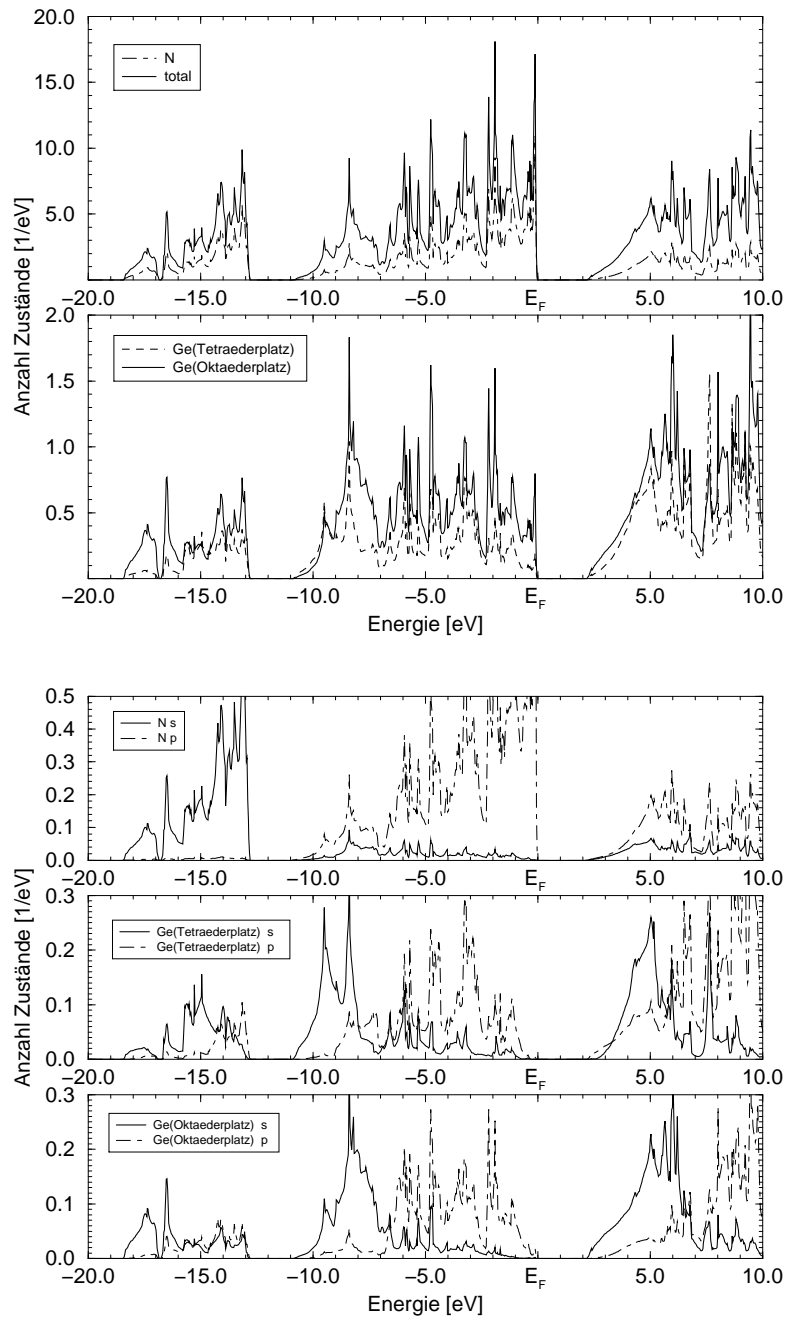
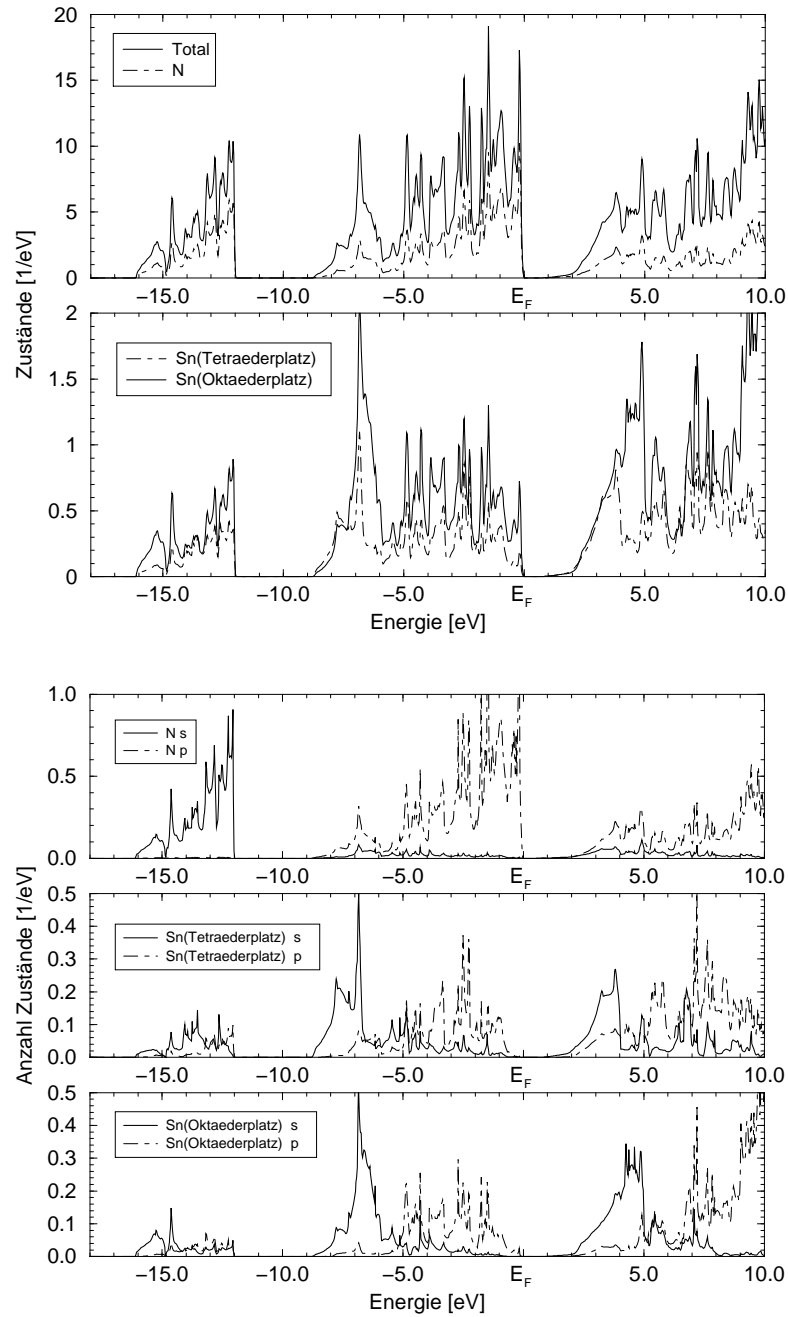


Abbildung 3.10: Gesamte und partielle Zustandsdichten des  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Hier ist ein Vergleich der beiden Si-Plätze aufschlußreich, um die Veränderung des Bindungstyps zu studieren.

Abbildung 3.11: Totale und partielle Zustandsdichten im  $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$ .

Abbildung 3.12: Totale und partielle Zustandsdichten im  $c\text{-Sn}_3\text{N}_4$ .

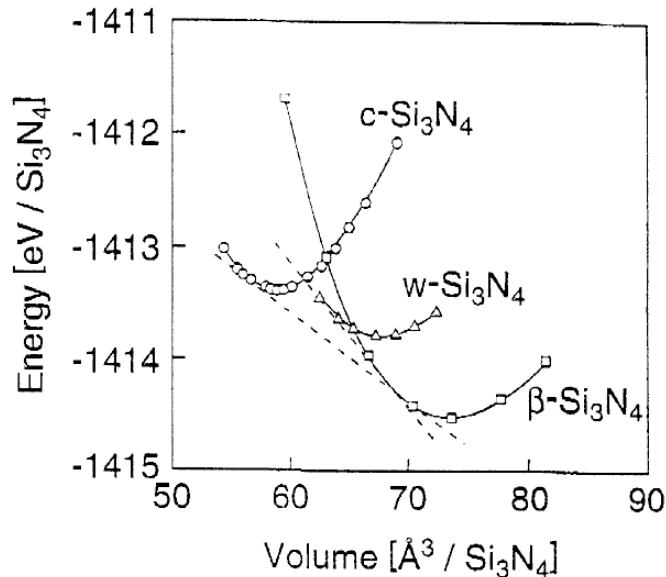


Abbildung 3.13: Berechnetes Phasendiagramm des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Die Darstellung wurde aus [99] entnommen. Der Übergangsdruck für den Phasenübergang aus der Phenakit- in die Spinellstruktur beträgt 13 GPa.

ist. Die Richtung und Größe des Ladungstransfers kann, wie schon im Fall der Phenakitstruktur, anhand der Werte für  $\rho_0$  nachvollzogen werden.

### 3.4 Diskussion der Phasendiagramme

Wie oben beschrieben, wurde für das Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und das Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> die Abhängigkeit der Gesamtenergie vom Zellvolumen für die Phenakit- und die Spinellstruktur berechnet. Zerr et al. haben mit vergleichbaren Verfahren das Phasendiagramm von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> schon bestimmt[99]. Aus den berechneten Gesamtenergien lassen sich die in den Abbildungen 3.13 bis 3.15 dargestellten Phasendiagramme bestimmen.

In Übereinstimmung mit den Experimenten ist beim Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und beim Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> die Phenakitstruktur energetisch günstiger als die Spinellstruktur. Der Energieunterschied zwischen den Phasen nimmt von 1.1 eV/F.E. im Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> auf 0.33 eV/F.E. im Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ab. In beiden Fällen ist die Spinellstruktur aufgrund ihrer dichteren Packung die Hochdruckphase der Phenakitstruktur. Für das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> haben Zerr et al. den kritischen Druck für den strukturellen Pha-

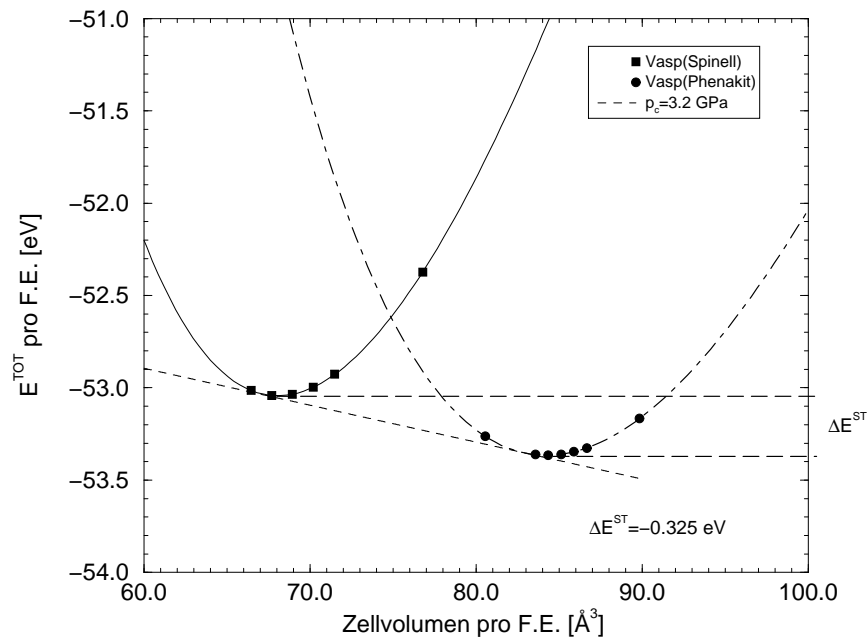
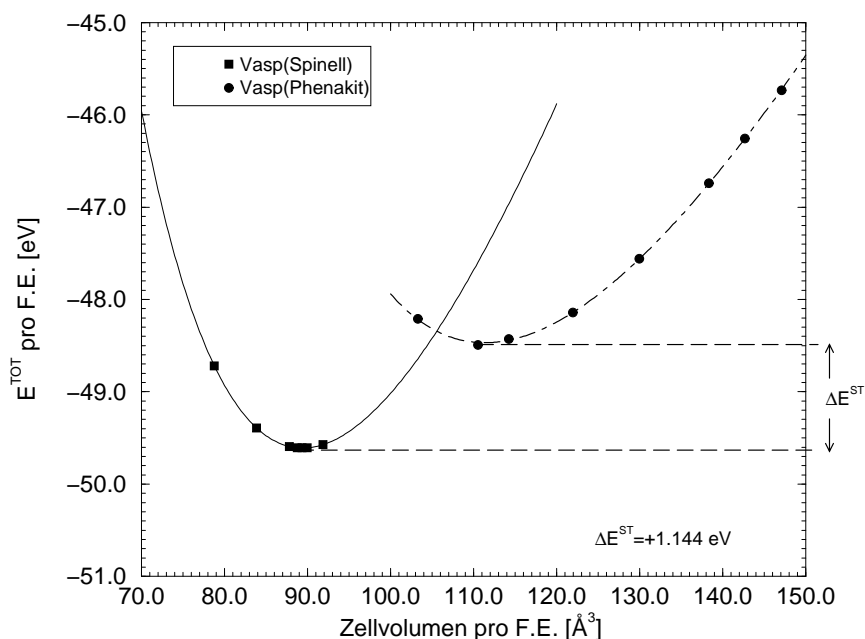


Abbildung 3.14: Berechnetes Phasendiagramm des  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ . Der Phasenübergang aus der Phenakit- in die Spinellstruktur findet bei  $p_C = 3.2$  GPa statt.

senübergang durch eine Tangentenkonstruktion zu 13 GPa bestimmt. Experimentell konnten sie nachweisen, daß der Phasenübergang in einem Druckbereich zwischen 15 GPa und 30 GPa stattfindet. Aufgrund der geringeren Energiedifferenz zwischen den beiden Strukturen findet der Phasenübergang beim  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  schon bei einem niedrigeren kritischen Druck von  $P_C = 3.2$  GPa statt, der aus den in dieser Arbeit berechneten Zustandsgleichungen bestimmt wurde. Experimentelle Daten zu dem kritischen Druck im  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  liegen noch nicht vor.

In Übereinstimmung mit den Experimenten von Scotti et al. liegt im  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  die berechnete Grundzustandsenergie der Spinellstruktur um 1.14 eV/F.E. unter der der Phenakitstruktur[98]. Die Ursache für diesen Wechsel der Grundzustandsstruktur von einer offenen Struktur in eine Struktur größerer Raumauffüllung liegt in einer Veränderung des Bindungscharakters :

Die obige Diskussion hat gezeigt, daß bei Variation des Kations vom Si über das Ge hin zum Sn in beiden Strukturtypen der ionogene Bindungsanteil zunimmt, während der kovalente Bindungsanteil abnimmt. Wie auch schon bei den Elementkristallen, wächst die Energiedifferenz zwischen den Valenz-s- und den Valenz-p-Zuständen des Kations mit steigender Ordnungszahl an.

Abbildung 3.15: Berechnetes Phasendiagramm des  $\text{Sn}_3\text{N}_4$ .

Daher nimmt die Promotionsenergie zu, so daß der Energiegewinn durch eine  $\text{sp}^3$ -artige Hybridisierung kleiner wird. Daher nimmt auch der kovalente Bindungsanteil ab.

Aufgrund der Zunahme des ionogenen Bindungsanteils wird die dichtgepackte Spinellstruktur energetisch stabiler als die offene Phenakitstruktur. Dies geht mit einer homogeneren Verteilung der Valenzladungsdichte und einer Abnahme der Bandlücke einher.

Eine Konsequenz aus der Abnahme des kovalenten Bindungsanteils und der damit einhergehenden homogeneren Ladungsdichteverteilung ist die Abnahme des Kompressionsmoduls vom  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zum  $\text{Sn}_3\text{N}_4$ . Wie aus Tabelle 3.2 ersichtlich, nimmt in beiden Strukturen das Kompressionsmodul mit steigender Ordnungszahl des Kations ab; die Spinellstruktur weist aufgrund ihrer höheren Raumauffüllung stets ein höheres Kompressionsmodul als die Phenakitstruktur auf.

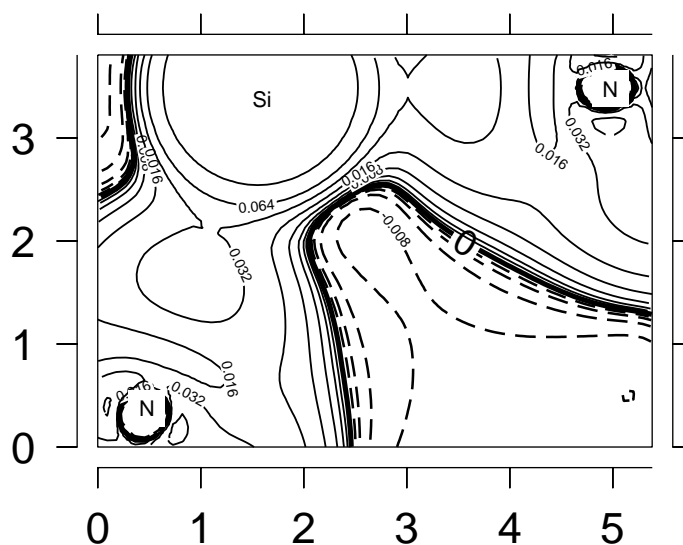


Abbildung 3.16: Differenzladungsdichte in einer Tetraederlücke des  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Gestrichelte Höhenlinien kennzeichnen einen Abfluß von Ladungsdichte, durchgezogene Höhenlinien einen Zufluß von Ladungsdichte gegenüber einer Überlagerung atomarer Ladungsdichten.

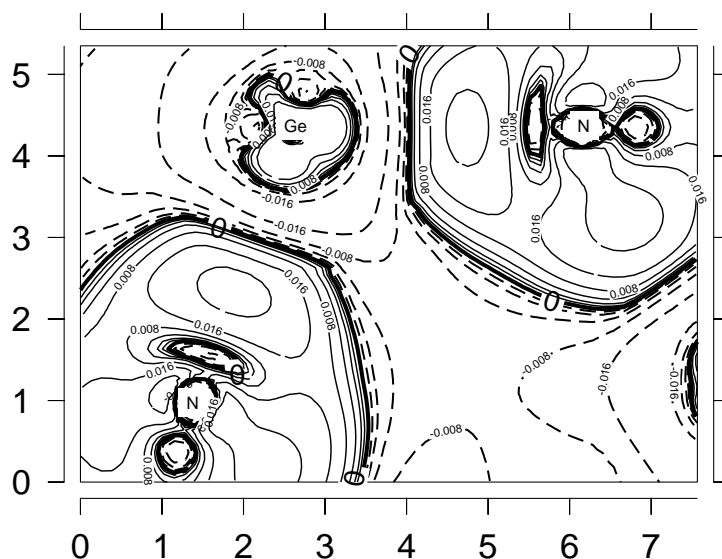
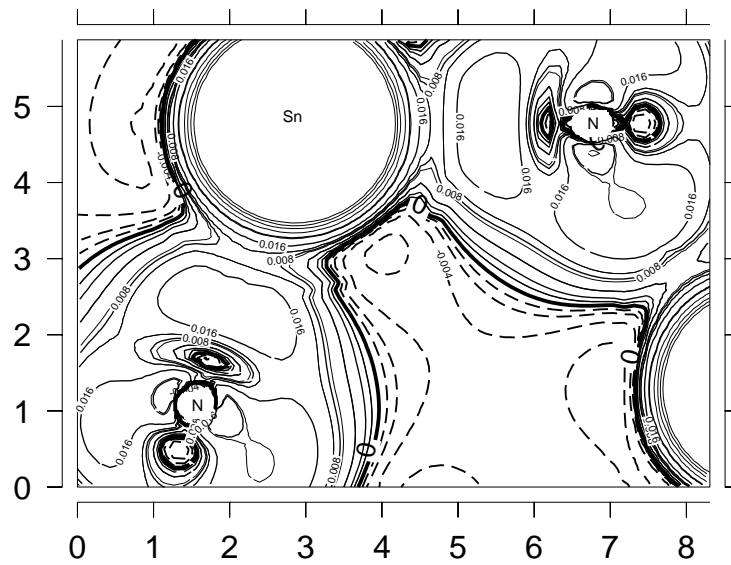
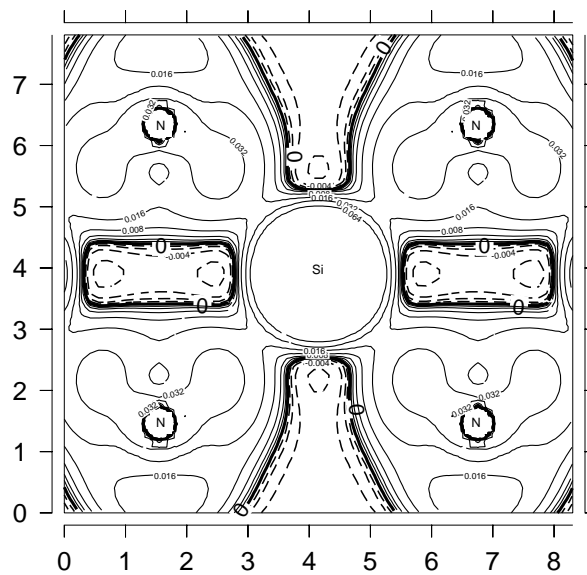


Abbildung 3.17: Differenzladungsdichte in einer Tetraederlücke des  $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$ .



Abbildung 3.18: Differenzladungsdichte in einer Tetraederlücke des  $c\text{-Sn}_3\text{N}_4$ .Abbildung 3.19: Differenzladungsdichte in einer Oktaederlücke des  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

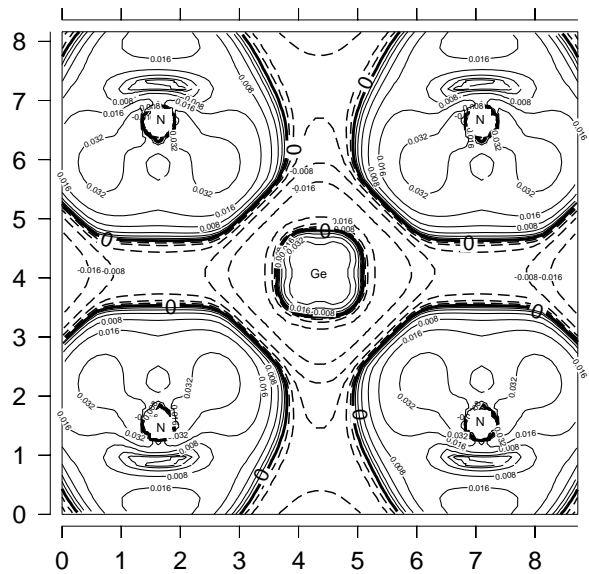


Abbildung 3.20: Differenzladungsdichte in einer Oktaederlücke des  $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$ .

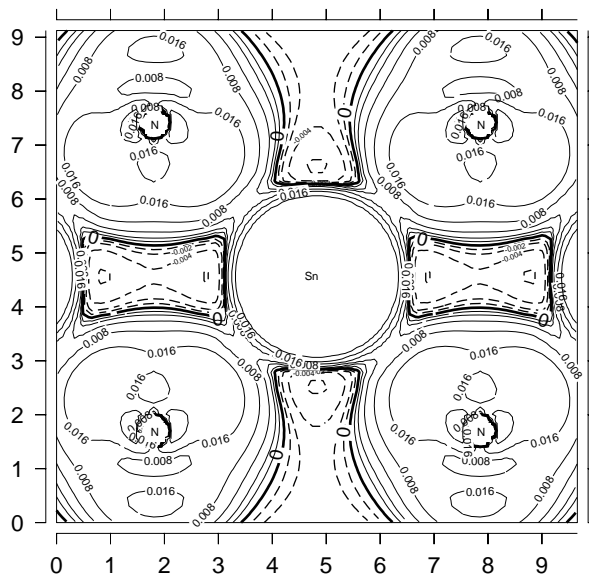


Abbildung 3.21: Differenzladungsdichte in einer Oktaederlücke des  $c\text{-Sn}_3\text{N}_4$ .

# Kapitel 4

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Klassen von Stickstoffverbindungen theoretisch untersucht, die Eisennitride und die Nitride von Elementen der vierten Hauptgruppe A in der Zusammensetzung  $A_3N_4$ . Alle Rechnungen wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie(DFT) durchgeführt. Dabei kamen zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen das LAPW-Programmpaket WIEN97 und der Pseudopotentialcode VASP zum Einsatz.

Die Untersuchungen zu den *Eisennitriden* beschränkten sich auf den Zusammensetzungsbereich zwischen  $Fe_4N$  und  $FeN$ . Die Strukturen dieser Verbindungen basieren auf einem einfachen Bauprinzip : Die Fe-Atome bilden das Motiv einer dichten Packung, in deren Oktaederlücken die N-Atome eingebaut werden. Dieser Einbau erfolgt unter der Nebenbedingung, daß der N-N-Abstand möglichst groß wird.

Eine Ausnahme von dieser Regel bildet das  $FeN$ . Die Gesamtenergierechnungen in der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, daß die Grundzustandsstruktur des  $FeN$  nicht die NaCl-Struktur, sondern die ZnS-Struktur ist, da die tetraedrische Umgebung der Fe-Atome eine stärkere, kovalente Fe-N Bindung erlaubt.

Zur Analyse der chemischen Bindung und des Magnetismus in den Eisennitriden, in denen die N-Atome die Oktaederlücken der Fe-Teilstruktur besetzen, wurden spinpolarisierte LDA-Rechnungen für das  $\gamma$ - $Fe_4N$ , das  $\epsilon$ - $Fe_3N$ , das  $\zeta$ - $Fe_2N$  sowie für das  $FeN(NaCl)$  in den experimentell bestimmten Gitterstrukturen durchgeführt. Bei diesen Volumina sind alle betrachteten Verbindungen im Rahmen der LDA-Rechnung ferromagnetische Metalle, mit einer gemischten ionogen-kovalenten Fe-N-Bindung.

Die ionogene Komponente der Fe-N-Bindung wurde mit Hilfe der Methode von Bader untersucht. Der Ladungstransfer erfolgt vom Fe zum N. Die Ionenladung des N nimmt von -1.4 e im  $\gamma$ - $Fe_4N$  auf -1.1 e im  $FeN(NaCl)$  ab, da es bei zunehmender N-Konzentration zu einer Erschöpfung des s-artigen Ladungsreservoirs am Fe kommt.

Der kovalente, ( $pd\sigma$ )-artige Bindungsanteil der Fe-N-Bindung konnte als Ursache der starken Umgebungsabhängigkeit des magnetischen Moments des Fe-Atoms identifiziert werden. Es wurde ein Bindungsmodell formuliert, mit dem das Fe-Moment aus der Zahl der N-Atome in der ersten Nachbarschaftsschale bestimmt werden kann.

Während die berechneten magnetischen Momente der Fe-Atome im  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N und  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N sehr gut mit den experimentell beobachteten Momenten übereinstimmen, wird im  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N im Gegensatz zu den Ergebnissen der Rechnungen kein ferromagnetischer Grundzustand beobachtet. Diesem Widerspruch wurde sowohl durch die Berechnung der theoretischen Grundzustandsstruktur als auch durch die Verwendung eines anderen Austausch- und Korrelationsfunktionals (der GGA aus [15]) nachgegangen. Dennoch war der Grundzustand stets ferromagnetisch. Es gelang also nicht, den beobachteten Grundzustand des  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N im Rahmen der DFT zu beschreiben.

Im Verlauf der Untersuchungen zum  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N und FeN(NaCl) zeigte sich auch, daß der Energieunterschied zwischen paramagnetischem und ferromagnetischem Zustand bei Verwendung der GGA stark gegenüber der LDA zunimmt und damit deutlich über den Energiedifferenzen liegt, die z.B. aus  $k_B T_C$  zu erwarten wären.

In der  $\epsilon$ -Phase wurde die Abnahme des Zellmomentes bei einer Erhöhung der N-Konzentration mit Superzellenrechnungen untersucht. In Übereinstimmung mit dem Bindungsmodell nimmt in den DFT-Rechnungen das Zellmoment linear von  $2.0 \mu_B/\text{Fe}$  im Fe<sub>3</sub>N<sub>1.0</sub> auf  $1.3 \mu_B/\text{Fe}$  im Fe<sub>3</sub>N<sub>1.5</sub> ab. Im Zusammensetzungsbereich zwischen Fe<sub>3</sub>N<sub>1.0</sub> und Fe<sub>3</sub>N<sub>1.35</sub> stimmen die berechneten Momente gut mit den experimentell beobachteten überein. Zur Ergänzung der Experimente wurden die Hyperfeinfelder der Fe-Atome für die Zusammensetzung Fe<sub>3</sub>N<sub>1.25</sub> berechnet.

Bei N-Konzentrationen oberhalb von Fe<sub>3</sub>N<sub>1.35</sub> wird in den Experimenten ein viel stärkerer Abfall des Zellmomentes beobachtet, als in den DFT-Rechnungen. Da die N-Umgebung der Fe-Atome der im  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N ähnelt, stellt sich die Frage nach der Anwendbarkeit der DFT zur Beschreibung von Elementen der Eisengruppe. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß Unordnungsprozesse zu der beobachteten Abnahme des Fe-Moments führen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung der N-Diffusion in ferromagnetischem  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N und  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. Zur Bestimmung der Übergangsrates zwischen zwei benachbarten, kantenverknüpften Oktaederlücken wurde der Gesamtenergieverlauf für verschiedene Diffusionspfade berechnet. Dabei wurde zum einen der Weg durch eine Kante der Oktaederlücke betrachtet, zum anderen der Pfad über eine Tetraederlücke, die zu beiden Oktaederlücken flächenverknüpft ist. Die Energiebarrieren auf diesen beiden Pfaden wurden durch die Relaxation der atomaren Freiheitsgrade stark (in einigen Fällen bis auf ein Viertel) reduziert.

In beiden Verbindungen stellte sich die Energiebarriere für den Weg über die Tetraederlücke als die Niedrigere heraus. Im  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  nimmt die Gesamtenergie bei Besetzung der Tetraederlücke ein lokales Minimum der Gesamtenergie auf dem Pfad an. Der Platzwechsel entlang dieses Pfades ist daher ein zweistufiger Prozeß. Dieses Minimum ist im  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  schwächer ausgeprägt, da die geringe Symmetrie der Superzelle eine effizientere Relaxation der Umgebungsatome erlaubt.

Die Höhe der Energiebarriere scheint charakteristisch für die Fe-Umgebung des diffundierenden N-Atoms in der Sattelpunktskonfiguration zu sein. Wenn der Sattelpunkt im Schwerpunkt einer Dreiecksfläche der Oktaederlücke liegt, wie dies bei den Pfaden über die Tetraederlücke der Fall ist, dann beträgt die Energiebarriere nach dem Relaxationsprozeß etwa 1.5 eV. Liegt der Sattelpunkt auf der Kante der Oktaederlücke, so findet man im  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  eine Barriere der Höhe 1.8 eV und im  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  eine der Höhe 2.0 eV.

Unter Verwendung der berechneten Energiebarrieren wurde die Diffusionskonstante des N abgeschätzt und mit den experimentellen Daten bei  $T=843$  K verglichen. Die Diffusionskonstanten waren im  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  von derselben Größenordnung; im  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  ist die berechnete Diffusionskonstante um eine Größenordnung kleiner als die experimentell bestimmte. Die Unterschiede zwischen berechneten und beobachteten Werten konnten auf die verwendeten Näherungen zur Abschätzung der Diffusionskonstanten zurückgeführt werden.

Bei der Untersuchung des Diffusionsprozesses in paramagnetischem  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  wurden Anzeichen für eine Entmischung des paramagnetischen  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  in Fe und FeN(NaCl) gefunden. Zwar zeigen experimentelle Untersuchungen, daß die Zersetzung des  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  oberhalb der Curietemperatur beginnt, ein eindeutiger Zusammenhang zwischen diesen beiden Ergebnissen konnte jedoch noch nicht hergestellt werden. Die Entmischungstendenz könnte auch ein Indiz für die Schwächen der LDA bei der Beschreibung dieser Substanzklasse sein.

Auch in paramagnetischem  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  führt die Auslagerung eines N-Atoms auf einen Unordnungsplatz zu einem geringeren Anstieg der Gesamtenergie als im ferromagnetischen Zustand. Die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit der experimentell beobachteten Zunahme der Besetzung von Unordnungsplätzen beim Übergang von der paramagnetischen zur ferromagnetischen Phase wurde diskutiert.

*Für das  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  und das  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  wurden die Zustandsgleichungen für die Phenakit- und die dichter gepackte Spinellstruktur bestimmt, um die relative Stabilität der beiden Strukturen zu untersuchen. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist für das  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  die Phenakitstruktur stabiler*

als die Spinellstruktur. Für einen kritischen Druck von  $P_C = 3.2\text{GPa}$  wird ein Phasenübergang in die Spinellstruktur vorausgesagt.

Im Gegensatz zum  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  hat das  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  in der Spinellstruktur die niedrigere Gesamtenergie; dies entspricht auch den experimentellen Ergebnissen.

Um zu herauszufinden, warum das  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  nicht wie die homologen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  in der Phenakitstruktur kristallisiert, wurde eine Analyse der elektronischen Struktur in den berechneten Gleichgewichtsstrukturen vorgenommen. Bei allen Verbindungen handelt es sich in beiden Strukturen um Isolatoren, deren direkte Bandlücke vom  $\text{Si}_3\text{N}_4$  über das  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  zum  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  hin abnimmt. Die chemische Bindung zwischen dem N-Atom und dem Atom aus der vierten Hauptgruppe läßt sich aufgrund von Analysen der Zustandsdichten, der Ladungsdichten und der Ionenladungen als gemischt kovalent-ionogene Bindung charakterisieren. Der Ladungstransfer erfolgt zum N-Atom hin und nimmt mit zunehmender Ordnungszahl des Kations zu. Der kovalente Bindungsanteil in der Phenakitstruktur hängt von der Bildung von  $(\text{sp}^3)$ -Hybriden an dem Atom aus der vierten Hauptgruppe ab, deren Stabilität bei Kationen mit größerer Ordnungszahl abnimmt. In der Spinellstruktur sind auch Oktaederlücken besetzt, in denen eine kovalente Bindung möglich ist, die nur auf den p-Zuständen des Atoms aus der vierten Hauptgruppe basiert. Zusammen mit dem zunehmend ionogenen Bindungscharakter stabilisiert dies im  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  die Spinellstruktur gegenüber der Phenakitstruktur.

# Anhang A

## Bestimmung der Ionenladung mit der Methode von Bader

Die Bestimmung einer Ionenladung setzt voraus, daß man jedem Atom der Einheitszelle eindeutig Ladungsdichte zuordnen kann. Es ist jedoch nicht leicht, ein Verfahren für diese Zuordnung anzugeben. Eine häufig verwendete Methode ist die einer Muffin-Tin-Zerlegung. Dabei werden um die einzelnen Atome Kugeln eines bestimmten Radius gelegt. Diesen Radius wählt man so, daß die Kugeln nicht überlappen. Die Ladung in den Kugeln wird dann dem jeweiligen Zentralatom zugeordnet. Die interstitielle Ladung wird gleichmäßig auf alle Atome verteilt. Dieses Verfahren hat in offenen Strukturen oder bei gemischt kovalent-ionogenen Verbindungen große Schwächen. Eine Alternative stellt das Nullflußflächen-Verfahren von Bader et al. dar[60]. Hier wird zur Analyse der Gradient der Ladungsdichte herangezogen. Beginnt man bei einem Aufpunkt  $\vec{r}_0$  und läuft in Richtung des Gradienten, so gelangt man im allgemeinen zu einem Atomplatz. Diesem Atomplatz wird dann die Ladung des Volumenelementes bei  $\vec{r}_0$  zugeordnet. Jedem Atom kann man also das Volumen zuordnen, das von den das Atom umgebenden Nullflußflächen eingeschlossen wird. Diese sind durch die Bedingung

$$\vec{n} \cdot \text{grad}_{\vec{r}}\rho(\vec{r}) = 0$$

festgelegt ( $\vec{n}$  ist der Normalenvektor der Nullflußfläche in dem Punkt  $\vec{r}$ ). Mit dieser Vorschrift läßt sich das gesamte Einheitszellenvolumen zerlegen. In einer Reihe von Arbeiten zu unterschiedlichen Verbindungen wurde die Konsistenz dieses Verfahrens belegt[66, 104].





# Anhang B

## Strukturparameter der stöchiometrischen Eisennitride

Die folgende Tabelle faßt die Strukturparameter der stöchiometrischen Eisennitride zusammen, alle experimentellen Ergebnisse stammen aus den Arbeiten von Rechenbach[36]. Die angegebene Gitterkonstante des FeN(NaCl) wurde aus DFT-Rechnungen gewonnen, die unter Verwendung der LDA durchgeführt wurden.

Verbindung	$\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N	$\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N	$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N	FeN(NaCl)
Raumgruppe	Pm3m	P6 <sub>3</sub> 22	Pbcn	Fm3m
a / a.u.	7.1707	8.8694	8.3881	7.46
b / a.u.	7.1707	8.8694	10.4751	7.46
c / a.u.	7.1707	8.2552	9.1548	7.46
Fe(0N)	1b ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )	–	–	–
Fe(2N)	3d ( $\frac{1}{2}, 0, 0$ )	6g (0, 0.325, 0)	–	–
Fe(3N)	–	–	8d (0.251, 0.128, 0.008)	4a (0, 0, 0)
N	1a (0, 0, 0)	2c ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$ )	4c (0, 0.864, 0.25)	4b ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )



# Anhang C

## Verwendete Pseudopotentiale

Bei allen Rechnungen, die mit dem Pseudopotentialcode VASP durchgeführt wurden, wurden ultraweiche Pseudopotentiale verwendet, die von der Arbeitsgruppe von Prof. Hafner erstellt und im Hinblick auf ihre Übertragbarkeit getestet wurden. In diesem Anhang werden einige charakteristische Daten dieser ultraweichen Pseudopotentiale zusammengestellt. Dabei handelt es sich um die atomare Referenzkonfiguration ARC, den cut-off Radius  $R_{C,l}$  zum Drehimpuls  $l$ , den Augmentierungsradius  $R_{Aug,l}$  und den Energiecut-off  $E_{Max}$ , der in den Gesamtenergierechnungen verwendet wurde. Die Abschneideradien werden in Å, die Abschneideenergie wird in eV angegeben.

	Fe	N	Ge	Sn
ACR	$3d^7 4s^1$	$2s^2 2p^3$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$
$R_{Aug,s}$	1.16	0.77	1.37	1.40
$R_{Aug,p}$	1.30	0.87	1.37	1.57
$R_{Aug,d}$	1.30	0.87	1.37	1.57
$R_{c,s}$	1.16	0.64	1.22	1.40
$R_{c,p}$	1.16	0.64	1.22	1.40
$R_{c,d}$	1.05	0.87	1.37	1.28
$E_{Max}$	237.59	347.85	220.45	175.48



# Anhang D

## Abkürzungen und Umrechnungsfaktoren

### Verwendete Abkürzungen

ASW	Augmented Spherical Wave
a.u.	Atomic Unit
DFT	Density Functional Theory
eV	Electron Volt
F.E.	Formeleinheit
FSM	Fixed-Spin-Moment-Methode
GGA	Generalized Gradient Approximation
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave
LDA	Local Density Approximation
PP	Pseudopotential
Ry	Rydberg
USPP	Ultra-Soft Pseudopotential
VASP	Pseudopotentialcode VASP
WIEN	LAPW-Programmpaket WIEN

### Umrechnungsfaktoren

1 a.u.	$\hat{=}$	$0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
1 eV	$\hat{=}$	$96.154 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
1 eV	$\hat{=}$	11605 K
1 Ry	$\hat{=}$	13.6058 eV



# Literaturverzeichnis

- [1] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1966. 9
- [2] F. Stephan, *Entwicklung und Implementierung eines parallelen MRCI-Algorithmus*. Doktorarbeit, Universität Physik, Institut für Physik, 1996. 9
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, 3B, p. B865, 1964. 9
- [4] W. Kohn and L. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 4A, p. A1133, 1965. 9
- [5] M. Payne, “Ab initio iterative minimization techniques,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, p. 1045, 1992. 10
- [6] R. Juza, “Nitrides of metals of the first transition series,” *Adv. inorg. Chem. Radiochem.*, vol. 9, p. 81, 1967. 10, 15
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *WIEN97*. Technical University of Vienna, 1997. Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Soratin and S.B. Trickey, in *Comput. Phys. Commun.* **59** 399 (1990). 11, 23
- [8] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 13115, 1993. 11
- [9] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comp. Mat. Science*, vol. 6, p. 15, 1996. 11
- [10] P. Blaha and K. Schwarz, “Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN and TiO derived from energy band calculations,” *Int. J. Quant. Chem.*, vol. 23, p. 1535, 1983. 11

- 
- [11] L. Mattheiss, "Electronic structure of the 3d transition-metal monoxides," *Phys. Rev. B*, vol. 5, p. 290, 1972. 11
- [12] R. Jones and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," *Rev. mod. Phys.*, vol. 61, p. 689, 1989. 12
- [13] P. Ziesche, S. Kurth, and J. Perdew, "Density functionals from LDA to GGA," *Comp. mat. science*, vol. 11, p. 122, 1998. 12
- [14] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, and e. al., "Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1992. 12, 52
- [15] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996. 12, 48, 52, 116
- [16] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Phys. Rev.*, vol. 51, p. 846, 1937. 12
- [17] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 41, p. 7892, 1990. 13
- [18] E. Moroni, G. Kresse, J. Hafner, and J. Furthmüller, "Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co and Ni: From atoms to solids," *Phys. Rev. B*, 1997. 13, 51
- [19] H. Monkhorst and J. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976. 13, 65
- [20] P. Blöchl, O. Jepsen, and O. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 16223, 1994. 13
- [21] G. Lehmann and M. Taut, "On the numerical calculation of the density of states and related properties," *Phys. stat. sol. (b)*, vol. 54, p. 469, 1972. 13
- [22] K. Ho, C. Elsässer, C. Chan, and M. Fähnle, "First-principles pseudopotential calculations for hydrogen in 4d transition metals : I. Mixed-basis method for total energies and forces," *J. Phys.: Cond. Mat.*, vol. 4, p. 5189, 1992. 13



- [23] K. Schwarz and P. Mohn, "Itinerant metamagnetism in  $\text{YCo}_2$ ," *J. Phys. F*, vol. 14, p. L129, 1984. 14
- [24] V. Moruzzi and P. Marcus, "Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co and Ni," *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 1784, 1986. 14
- [25] A. Fry, "Stickstoff in Eisen, Stahl und Sonderstahl. eine neues Oberflächenhärtungsverfahren," *Stahl Eisen*, vol. 43, p. 12, 1923. 15
- [26] D. Andriamandroso, L. Feflatiev, G. Demazeau, L. Fournes, and M. Pouchard *Mater. Res. Bull.*, vol. 19, p. 1187, 1984. 15
- [27] G. Hägg, "X-ray studies on the nitrides of iron," *Nature*, vol. 121, p. 826, 1928. 15
- [28] K. Jack, "The iron–nitrogen system: The structures of  $\text{Fe}_4\text{N}$  and  $\text{Fe}_2\text{N}$ ," *Proc. Roy. Soc.*, vol. A 195, p. 34, 1948. 16
- [29] K. Jack, "Binary and ternary interstitial alloys : I. The iron-nitrogen system : the structures of  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  and  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ ," *Proc. Roy. Soc.*, vol. A 195, p. 34, 1948. 16
- [30] K. Jack, "The iron nitrogen system: the preparation and the crystal structures of nitrogenaustenite( $\gamma$ ) and nitrogen-martensite( $\alpha$ )," *Proc. Roy. Soc.*, vol. A 208, p. 200, 1951. 16, 16
- [31] K. Jack, "The occurrence and crystal structure of  $\alpha$ -iron nitride: A new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite," *Proc. Roy. Soc.*, vol. A 208, p. 216, 1951. 16
- [32] K. Jack, "The iron–nitrogen system: The crystal structures of epsilon-Phase iron nitrides," *Acta Cryst.*, vol. 5, p. 404, 1952. 16, 17, 22, 53
- [33] D. R. H. Jacobs and U. Zachwieja, "Structure determination of  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  and  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 227, p. 10, 1995. 16
- [34] D. Rechenbach and H. Jacobs, "Structure determination of  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  by neutron and synchrotron powder diffraction," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 235, p. 15, 1996. 16
- [35] P. Schaaf, "Iron nitrides and laser nitriding of steel," *Hyperfine Interactions*, vol. 111, p. 113, 1997. 16

- [36] D. Rechenbach, *Das System Eisen/Stickstoff : Strukturen und physikalische Eigenschaften von Eisennitriden - Beiträge zur Klärung des technischen Nitrierhärtungsprozesses*. Doktorarbeit, Universität Dortmund, 1995. 16, 19, 23, 31, 121
- [37] G. Wiener and J. Berger, "Structure and magnetic properties of some transition metal nitrides," *J. Metals*, vol. 7, p. 360, 1955. 19
- [38] C. Zener, "Interaction between the d-shells in the transition metals IV: The intrinsic antiferromagnetic character of iron," *Phys. Rev.*, vol. 85, p. 324, 1952. 19
- [39] G. Ertl, M. Huber, and N. Thiele, "Formation and decomposition of nitrides on iron surfaces," *Z. Naturforsch.*, vol. 34a, p. 30, 1979. 19
- [40] A. Sakuma, "Electronic and magnetic structure of  $\text{Fe}_4\text{N}$ ," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 60, p. 2007, 1991. 19, 28
- [41] A. Sakuma, "Self-consistent calculations for the electronic structure of iron nitrides  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  and  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ," *J. Magn. and Magn. Mat.*, 1991. 19, 24, 34
- [42] G. D. S. Matar, P. Mohn and B. Siberchicot, "The calculated electronic and magnetic structure of  $\text{Fe}_4\text{N}$  and  $\text{Mn}_4\text{N}$ ," *J. Phys. France*, vol. 49, p. 1761, 1988. 19, 24, 28
- [43] M. P. S. Matar, B. Siberchicot and G. Demazeau, "The electronic and magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{N}$ ," *J. Phys. I France*, 1992. 19, 21, 34
- [44] S. Matar and P. Mohn, "Electronic and magnetic properties of  $\text{Fe}_2\text{N}$  and  $\text{FeN}$  : Trends of the magnetism of the Fe-N system," *Active and Passive Elec. Comp.*, vol. 15, p. 89, 1993. 19, 48
- [45] M. Takahashi and Y. Kawazoe, "Electronic structure of NaCl type  $\text{FeN}$ ," *Sci. Rep. RITU*, vol. A41, p. 141, 1996. 21
- [46] T. Hinomura and S. Nasu, " $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study of Fe nitrides," *Il Nuovo Cim.*, vol. 18 D, p. 253, 1996. 21
- [47] A. Oueldennaqua, E. Bauer-Grosse, M. Foos, and C. Frantz, "Formation d'un nitrure metastable  $\text{FeN}$  de structure NaCl par pulverisation cathodique," *Scripta Metal.*, vol. 19, p. 1503, 1985. 21, 43
- [48] A. Filippetti and W. Pickett, "Prediction of ferromagnetic ground state of NaCl-type  $\text{FeN}$ ," *cond-mat*, vol. 9809256, 1998. 21, 43, 45, 45

- [49] T. Hinomura and S. Nasu, "<sup>57</sup>Fe Mössbauer study of Fe-N alloys," *Physica B*, vol. 237-238, p. 557, 1997. 21, 28, 48, 48
- [50] M. Sifkovits, H. Smolinski, S. Hellwig, and W. Weber, "Interplay of chemical bonding and magnetism in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N and  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N," *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 204, p. 191, 1999. 21
- [51] V. Moruzzi, J. Janak, and A. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon Press, 1978. 21
- [52] G. Chen, N. Jaggi, J. Butt, E. Yeh, and L. Schwartz, "Mössbauer and magnetic studies of  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N,  $2 \leq x \leq 3$ ," *J. Phys. Chem.*, vol. 87, p. 5326, 1983. 21, 48, 48, 53, 57, 58, 58, 59, 60
- [53] A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, H. Schilder, and W. Kockelmann, " $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N: Magnetic structure, magnetization and temperature dependent disorder of nitrogen," *Journ. Alloy Comp.*, vol. 288, p. 79, 1999. 21, 22, 53, 58, 74, 88
- [54] Y. Zhang, J. Budnick, W. Hines, N. Shen, and J. Gromek, "Nitrogen diffusion in R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>2</sub> lattice: A trapping diffusion process," *J. Phys.: Cond. Mat.*, vol. 9, p. 1201, 1997. 22, 61
- [55] M. Somers and E. Mittemeijer, "Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides," *Met. Mat. Trans. A*, vol. 26A, p. 57, 1995. 22, 82
- [56] M. Somers and E. Mittemeijer, "Development and relaxation of stress in surface layers; composition and residual stress profiles in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> layers on  $\alpha$ -Fe substrates," *Metal. Trans. A*, vol. 21A, p. 189, 1990. 22, 82
- [57] J. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 13244, 1992. 23, 43
- [58] S. Hellwig, "Magnetismus und elektronische Struktur von kubisch-flächenzentriertem Eisen," Diplomarbeit, Universität Dortmund, Institut für Physik, 1997. 23, 24
- [59] D. Singh and J. Ashkenazi, "Magnetism with generalized-gradient-approximation density functionals," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 11570, 1992. 23, 52

- [60] R. Bader and P. Bedall, "Virial field relationship for molecular charge distributions and the spatial partitioning of molecular properties," *J. chem. phys.*, vol. 56, p. 3320, 1972. 24, 119
- [61] E. Wohlfarth, "The theoretical and experimental status of the collective electron theory of ferromagnetism," *Rev. mod. Phys.*, vol. 25, p. 211, 1953. 25
- [62] H. Mook, "Magnetic moment distribution of Ni metal," *Phys. Rev.*, vol. 148, p. 495, 1966. 25
- [63] S. Blügel, "Bandmagnetismus II," in *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*, Tagungsband des 24. IFF Ferienkurses, 1993. 28
- [64] C. Paduani and J. Krause, "Local magnetic properties and electronic structure of  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N," *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 138, p. 109, 1994. 28
- [65] A. Pösinger, J. Bogner, W. Steiner, P. Mohn, K. Schwarz, S. Matar, G. Demazeau, G. Grizner, and K. Bernhard, "High field Mössbauer investigations of Fe<sub>x</sub>N (x= 3,4)," *Hyperf. Int.*, vol. 94, p. 2093, 1994. 28
- [66] U. Hahn and W. Weber, "Electronic structure and chemical-bonding mechanism of Cu<sub>3</sub>N, Cu<sub>3</sub>NPd and related Cu(I) compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 12684, 1996. 30, 32, 119
- [67] A. Leineweber Diplomarbeit, Universität Dortmund, Institut für Chemie, 1997. 34
- [68] K. Suzuki, H. Morita, T. Kneko, H. Yoshida, and H. Fujimori, "Crystal structure and magnetic properties of the compound FeN," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 201, p. 11, 1993. 43
- [69] H. Nakagawa, S. Nasu, H. Fujii, M. Takahashi, and F. Kanamaru, "<sup>57</sup>Fe Mössbauer study of FeN<sub>x</sub> (x=0.25-0.91) alloys," *Hyperf. Inter.*, vol. 69, p. 455, 1991. 43
- [70] J. Hafner, *From Hamiltonians to Phasediagrams*. Springer-Verlag, 1987. 44
- [71] M. Hillert and M. Jarl, "A regular-solution model for interstitial solutions in hcp metals," *Acta Metall.*, vol. 25, p. 1, 1977. 53

- [72] J. F. P. Roehgude, "Interstitial atom ordering in binary Fe-N solid solutions studied by Mössbauer spectrometry," *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 98, p. 51, 1986. 53, 58
- [73] M. Niederdrenk, P. Schaaf, K. Lieb, and O. Schulte, "Characterization of magnetron-sputtered  $\epsilon$  iron-nitride films," *Journ. Alloy Comp.*, vol. 237, p. 81, 1996. 53, 58
- [74] A. Leineweber. Doktorarbeit (in Vorbereitung), Universität Dortmund, Institut für Chemie, 1999. 57, 58
- [75] B. Koi, *Iron-Nitrogen Phases: Thermodynamics, long-range order and oxidation behaviour*. PhD thesis, Delft University of Technology, 1995. 59, 60
- [76] Y. Fukai and H. Sugimoto, "Diffusion of hydrogen in metals," *Advances in Physics*, 1985. 61
- [77] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, "Reaction-rate theory: fifty years after Kramers," *Rev. mod. phys.*, vol. 62, p. 251, 1990. 62
- [78] U. Blüher, *Zur Theorie thermisch aktivierter Prozesse in Kristallen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1996. 62
- [79] G. Vineyard, "Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 3, p. 121, 1957. 63
- [80] W. Frank, U. Breier, C. Elsässer, and M. Fähnle, "First-principles calculations of absolute concentrations and self-diffusion constants of vacancies in lithium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 518, 1996. 63
- [81] M. Bockstedte and M. Scheffler, "Theory of self-diffusion in GaAs," *cond-mat*, vol. 9612026, 1996. 63, 63
- [82] A. Voter and J. Doll, "Transition state theory description of surface self-diffusion: Comparison with classical trajectory results," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, p. 5832, 1984. 63
- [83] G. Bester, B. Meyer, and M. Fähnle, "Ab initio calculation of the activation energy for Ni self-diffusion in  $\text{DO}_3\text{Ni}_3\text{Sb}$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 3274, 1999. 64
- [84] A. Eichler, *Small Molecules at Metallic Surfaces*. Doktorarbeit, Technische Universität Wien, 1998. 64

- [85] R. P. Feynmann, "Forces in molecules," *Phys. Rev.*, vol. **56**, p. 340, 1939. 65
- [86] M. Methfessel and A. Paxton, "High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals," *Phys. Rev. B*, vol. 40, p. 3616, 1989. 65
- [87] H. Grabke, "Zur Fehlordnung des  $\gamma$ -Eisennitrids," *Ber. Bunseng.*, vol. 73, p. 596, 1969. 71
- [88] J. da Silva and R. McLellan, "Diffusion of carbon and nitrogen in b.c.c. iron," *Mat. Sci. Eng.*, vol. 26, p. 83, 1976. 82
- [89] H. Chatbi, M. Vergnat, J. Bobo, and L. Hennet, "Nitrogen stability measurements in sputtered iron nitride thin films by thermal desorption spectrometry," *Solid State Com.*, vol. 102, p. 677, 1997. 83
- [90] M. Wuttig, "On the activation entropy of interstitial diffusion in b.c.c. iron," *Scripta Metal.*, vol. 5, p. 33, 1971. 85
- [91] F. Kedves and D. Beke, eds., *Diffusion in Metals and Alloys*, Diffusion and Defect Monograph Series, 1983. 85
- [92] H. Lange and G. Winter, "Siliziumnitrid - vom Pulver zum keramischen Werkstoff," *Angew. Chemie*, vol. 103, p. 1606, 1991. 89
- [93] A. Liu and M. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids," *Science*, vol. 245, p. 841, 1989. 89
- [94] H. Hahn and R. Juza, "Untersuchungen über die Nitride von Cadmium, Gallium, Indium und Germanium," *Z. anorg. allg. Chemie*, vol. 244, p. 111, 1940. 89
- [95] R. Juza and H. Hahn, "Über die Kristallstrukturen von  $Zn_3N_2$ ,  $Cd_3N_2$  und  $Ge_3N_4$ ," *Z. anorg. allg. Chemie*, vol. 244, p. 125, 1940. 89, 91
- [96] D. Hardie and K. Jack, "Crystal structures of silicon nitride," *Nature*, vol. 180, p. 332, 1957. 89
- [97] D. Teter and R. Hemley, "Low compressibility carbon nitrides," *Science*, vol. 271, p. 53, 1996. 91
- [98] N. Scotti and H. Jacobs private Mitteilung. 91, 91, 92, 110
- [99] A. Zerr, G. Miehe, and et al., "Synthesis of cubic silicon nitride." to be published. 91, 91, 91, 92, 92, 109, 109

- 
- [100] N. Wada, S. Solin, J. Wong, and S. Prochazka, "Raman and IR absorption spectroscopic studies on  $\alpha$ ,  $\beta$  and amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 43, p. 7, 81. 91
- [101] J. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*. Academic Press, 1973. 92
- [102] F. Murnaghan *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 30, p. 244, 1944. 93
- [103] C. Elsässer. Habilitationsschrift, 1996. 94
- [104] H. Smolinski, *DFT-Rechnungen an Metall-Nichtmetall-Verbindungen*. Doktorarbeit, Universität Dortmund, 1998. 119

## Danksagung

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für theoretische Physik II der Universität Dortmund.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Weber, der mich auf die behandelten Fragestellungen aufmerksam gemacht und mich während der Arbeit betreut hat. Ich danke ihm insbesondere für die intensiven Diskussionen und die große Unterstützung bei der Suche nach verfügbarer Rechenzeit/-leistung.

Bei Herrn Dipl.–Chem. A. Leineweber und Frau Dr. N. Scotti, den Mitarbeitern von Herrn Prof. Dr. H. Jacobs, die die Eisennitride bzw. das  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  experimentell untersucht haben, bedanke ich mich für ihre Diskussionsbereitschaft und dafür, daß sie mir Daten vor der Veröffentlichung zur Verfügung gestellt haben.

Ich möchte mich auch bei Herrn Dr. P. Blaha und Herrn Dr. G. Kresse dafür bedanken, daß sie die Programmpakete WIEN bzw. VASP betreuen und bei größeren und kleineren Problemen stets schnelle Hilfe geleistet haben.

Die Rechenzeit, die zur Erstellung dieser Arbeit notwendig war, wurde mir von verschiedenen Institutionen zur Verfügung gestellt. Bei den Mitarbeitern dieser Rechenzentren bedanke ich mich für die hohe Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit der Systeme. Im einzelnen waren dies :

- Das Höchstleistungsrechenzentrum Jülich
- Das Hochschulrechenzentrum der Universität Dortmund
- Das Rechenzentrum der RWTH–Aachen
- Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Prof. Dr. D. Wegener für die Möglichkeit, den Workstation–Cluster des Lehrstuhls E–V nutzen zu können. Ich möchte mich insbesondere bei Herrn Dr. D. Lücke bedanken, der mich nicht nur auf den schnellsten Maschinen rechnen ließ, sondern auch durch die Auf– und Umrüstung von Hard– und Software die Untersuchungen der großen Einheitszellen ermöglicht hat.

Ich möchte mich auch bei den Mitarbeitern der Lehrstühle T–I und T–II bedanken, die die lokalen Rechner und das Lehrstuhlnetzwerk betreut haben. Während der vergangenen drei Jahre wurde ich von der DFG im Rahmen des Schwerpunktprojekts ‘Nitridobrücken’ finanziert. Auch dafür bedanke ich mich.

Besonderen Dank schulde ich auch allen Mitarbeitern der Lehrstühle T–I und T–II, von deren Diskussionsfreude diese Arbeit profitiert hat. Insbesondere danke ich Herrn Dr. H. Smolinski für viele Diskussionen, Anregungen und



nicht zuletzt auch für die Transporte nach Wien. Ich danke auch Herrn Dr. Harald Hutter, Herrn Dipl.-Phys. O. Leisering und Herrn Dr. Frank Kalina, der diese Arbeit in einem frühen Stadium Korrektur gelesen und mir Formulierungshilfen gegeben hat.

Herrn Privatdozent Dr. W. Wenzel danke ich für die Übernahme des Korreferats.