

Technische Universität München

Arbeitskreis für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

Synthese, Charakterisierung, *in-situ* und *ex-situ* Hochdruckverhalten, Phasenumwandlungen und Eigenschaften von Kupfernitrid, Eisennitriden und Eisencarbonitriden

Dieter Rau

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Th. F. Fässler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. R. Niewa, Universität Stuttgart
2. Univ.-Prof. Dr. S. Weinkauff

Die Dissertation wurde eingereicht am 27.08.2012 bei der Technischen Universität München und durch die Fakultät für Chemie am 06.12.2012 angenommen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. R. Niewa am Department Chemie der TU München und am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt. Ihm danke ich herzlich für die freundliche und offene Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft, das Interesse und die Anregungen für meine Arbeit, die stetige Förderung und die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre.

Allen anderen Mitarbeitern/-innen unseres Arbeitskreises und des Lehrstuhles von Prof. Dr. Th. F. Fässler danke ich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Diskussionsbereitschaft. Herzlicher Dank geht an meine Kollegen Dr. F. Gäbler und Dr. D. Bräunling für die anregenden Diskussionen und an I. Werner für die Betreuung am REM. Allen Mitarbeitern/-innen des Lehrstuhles Anorganische Festkörperchemie von Prof. Dr. Th. Schleid danke ich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Diskussionsbereitschaft. Ein besonderer und herzlicher Dank geht auch an unseren Kooperationspartner PD Dr. U. Schwarz (MPI für Chemische Physik fester Stoffe) für die Einführung, Hilfe und Betreuung an der Beamline ID09a am ESRF in Grenoble und für Hilfe bei Auswertungen sowie für die Durchführung vieler Versuche an der Vielstempel-Pressen in Dresden. Der Dank geht ebenso an seine Mitarbeiter/-innen: Dr. A. Wosylus, Dipl.-Chem. K. Meier, S. Leipe. Bei der Kompetenzgruppe Röntgenbeugung (MPI für Chemische Physik fester Stoffe) bedanke ich mich für die Aufnahme einiger Diffraktogramme. Bei der Kompetenzgruppe Analytik (MPI für Chemische Physik fester Stoffe) bedanke ich mich für die Durchführung der chemischen Analysen. Bei Dr. D. Dzivenko (TU Darmstadt) bedanke ich mich herzlich für die Durchführung der Härtemessungen und der Nanoindentation. Dr. A. Leineweber und Dipl.-Ing. T. Woehrle (MPI für Intelligente Systeme) danke ich herzlich für die EBSD Untersuchungen. Dr. J. von Appen und Dr. M. Wessel (TH Aachen) danke ich herzlich für die Durchführung der elektronische Strukturberechnungen und der Dateninterpretation. Für Hilfe bei der *in-situ* Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung unter Druck und Betreuung an der Beamline ID09a am ESRF in Grenoble danke ich herzlich Dr. M. Hanfland. Für die Hilfe bei der *in-situ* Neutronenbeugung unter Druck am ISIS (GB) danke ich herzlich Dr. M. Tucker. Für die Messungen der Neutronenbeugungsdaten an Pulvern danke ich herzlich Dipl.-Chem. M. Widenmeyer (Institut für anorganische Chemie, Universität Stuttgart) und Dr. T.C. Hansen (ILL, Grenoble). Der DFG danke ich für finanzielle Unterstützung im Schwerpunktprogramm SPP 1236 "Synthesis, *in-situ* characterization and quantum mechanical modelling of Earth materials,

oxides, carbides and nitrides at extremely high pressures and temperatures". Meiner Lebensgefährtin Evi danke ich herzlich für Unterstützung und Zuspruch und meinen Eltern auch für finanzielle Unterstützung.

Folgende Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

High-Pressure–High-Temperature Behavior of ζ -Fe₂N and Phase Transition to ϵ -Fe₃N_{1,5}

U. Schwarz, A. Wosylus, M. Wessel, R. Dronskowski, M. Hanfland, D. Rau, R. Niewa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1634–1639.

High-Pressure, High-Temperature Single-Crystal Growth, Ab initio Electronic Structure Calculation, and Equation of State of ϵ -Fe₃N_{1+x}

R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Hanfland, M. Wessel, R. Dronskowski, D.A. Dzivenko, R. Riedel, U. Schwarz, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 392–398.

High-pressure Phase Transition and Properties of Cu₃N: An Experimental and Theoretical Study

A. Wosylus, U. Schwarz, L. Akselrud, M.G. Tucker, M. Hanfland, K. Rabia, C. Kuntscher, J. von Appen, R. Dronskowski, D. Rau, R. Niewa. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1959–1968.

High-pressure high-temperature phase transition of γ' -Fe₄N

R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, R. Dronskowski, U. Schwarz, *J. Alloys Compd.* **2009**, *480*, 76–80.

ζ -Fe₂N: Hochdruck-Hochtemperatur-Verhalten und Phasenumwandlung zu ϵ -Fe₃N_{1+x}

D. Rau, U. Schwarz, A. Wosylus, M. Wessel, R. Dronskowski, M. Hanfland, R. Niewa, *Z. Kristallogr. Supplement* **2009**, *29*, 82.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Synthese- und Untersuchungsmethoden	3
2.1	Gasnitridierungsapparatur	3
2.2	Verwendete Chemikalien	6
2.3	Hochdrucktechniken zur Synthese und <i>in-situ</i> Untersuchungen . . .	6
2.3.1	Einführung in die verwendeten Hochdrucktechniken	6
2.3.2	Vielstempel-Pressen	7
2.3.2.1	Pressen und Walker-Modul	7
2.3.2.2	Die oktaedrische Druckkammer	9
2.3.2.3	Druck- und Temperaturmessung	11
2.3.2.4	Probenpräparation	11
2.3.2.5	Durchführung der HP-HT-Experimente	12
2.3.3	Diamantstempelzelle	12
2.4	Chemische Analyse	13
2.5	DTA-Untersuchungen	14
2.6	REM-Untersuchungen	14
2.7	Röntgenbeugung	15
2.7.1	Messungen am Pulver	15
2.7.2	<i>In-situ</i> Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung am Pulver unter Druck mittels einer Diamantstempelzelle	15
2.7.3	Röntgenbeugung am Einkristall	16
2.8	Neutronenbeugung an Pulvern	17
2.9	<i>In-situ</i> TOF-Neutronenbeugung unter Druck	18
2.10	Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD)	19
2.11	<i>In-situ</i> optische Spektroskopie unter Druck in einer Diamantstem- pelzelle	20
2.12	Vickershärte und elastomechanische Eigenschaften	20
2.13	Verwendete Programme	21

2.14	Elektronische Strukturberechnungen	22
3	Synthese, Charakterisierung und druckinduzierte Phasenumwandlung von Cu₃N	23
3.1	Einleitung	23
3.2	Ergebnisse und Diskussion	24
3.2.1	Synthese und Charakterisierung von Cu ₃ N	24
3.2.2	<i>Ex-situ</i> Hochdruck-Syntheseexperimente von Cu ₃ N in der Vielstempel-Pressen und Charakterisierung des Produkts . . .	26
3.2.3	<i>In-situ</i> Röntgenbeugung von Cu ₃ N mit Synchrotronstrahlung unter Druck	28
3.2.4	<i>In-situ</i> TOF-Neutronenbeugung von Cu ₃ N unter Druck . . .	34
3.2.5	Elektronische Strukturberechnungen	39
3.2.6	<i>In-situ</i> optische Spektroskopie von Cu ₃ N unter Druck in einer Diamantstempelzelle	45
3.3	Zusammenfassung	47
4	Synthese, Charakterisierung und Hochdruckverhalten von binären Eisennitriden	49
4.1	Einleitung	49
4.2	Ergebnisse und Diskussion	51
4.2.1	Synthese und Charakterisierung von Eisennitriden	51
4.2.2	<i>In-situ</i> Röntgenbeugung von ϵ -Fe ₃ N mit Synchrotronstrahlung unter Druck in einer Diamantstempelzelle	58
4.2.3	<i>In-situ</i> Röntgenbeugung von γ' -Fe ₄ N mit Synchrotronstrahlung unter Druck in einer Diamantstempelzelle	60
4.2.4	<i>In-situ</i> Röntgenbeugung von ζ -Fe ₂ N mit Synchrotronstrahlung unter Druck in einer Diamantstempelzelle	63
4.2.5	Hochdruck-Hochtemperatur Einkristallzucht von ϵ -Fe ₃ N . . .	67
4.2.6	Hochdruck-Hochtemperatur Einkristallzucht und Phasenumwandlung von γ' -Fe ₄ N	75
4.2.7	Hochdruck-Hochtemperatur-Einkristallzucht und Phasenumwandlung von ζ -Fe ₂ N	82
4.2.8	Berechnung der Zusammensetzung der Eisennitride aus den Zellparametern	88
4.2.9	Mikrostruktur der Eisennitrid-Einkristalle	89

4.2.10	Vickers-Härte und elastomechanische Eigenschaften von Eisen- nitrid-Einkristallen	93
4.3	Zusammenfassung	96
5	Synthese, Charakterisierung und Hochdruckverhalten von Eisencarbonitriden	98
5.1	Einleitung	98
5.2	Ergebnisse und Diskussion	99
5.2.1	Synthese und Charakterisierung von Eisencarbonitriden . . .	99
5.2.2	Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten in zwei Modellen von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$	105
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	108
A	Anhang	110
A.1	Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,39}$ und $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ nach der TG	110
	Literaturverzeichnis	113
	Abbildungsverzeichnis	122
	Tabellenverzeichnis	128

1 Einleitung und Motivation

Die Chemie der Nitride hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten signifikant durch instrumentelle Entwicklungen ausgeweitet [1]. Am bedeutensten sind die neuen Synthesemethoden, die zu einer Vielzahl aussichtsreicher Anwendungen in den Bereichen der Material- und Ingenieurwissenschaften geführt haben. Ein bedeutender Parameter bei der Präparation dieser Verbindungsklassen ist der Druck, da typischerweise die Reaktivität des Stickstoffs und die Stabilität der Nitride deutlich durch die Anwendung von hohen Drücken ansteigt [2]. In den vergangenen Jahren hat es rapide Fortschritte sowohl bei den Instrumentierungen als auch bei den Techniken gegeben, die zu einem substantiellen Wachstum in der Hochdruckforschung und Technologie geführt hat [3]. Um die Struktur und die Dynamik des tiefen Erdinneren zu verstehen und bei der Suche nach neuen Materialien ist eine Kombination von Diamantstempelzellen und großvolumigen Synthesepressen, wie Gürtel-, Vielstempel-, Toroid- und Pistenzylinder-Pressen, in vielen Laboratorien weltweit angewandt worden, um die Strukturchemie, Bindung und die Reaktionen von kristallinen und amorphen Festkörpern und Flüssigkeiten unter Hochdruck-Bedingungen zu erforschen [3]. In den Materialwissenschaften sind Nitride bedeutend für harte Oberflächen und Keramiken, das heißt für die Stahlhärtung [4, 5] und für die Präparation von Hartstoffen wie Si_3N_4 und c-BN, die nach Diamant die härtesten bekannten Festkörper sind. c-BN war das erste industriell synthetisierte Hochdruck-Material und wird heute für einen weiten Bereich von Schneide- und Schleif-Anwendungen genutzt [3]. Die neu synthetisierten Polymorphe von Si_3N_4 und Ge_3N_4 weisen eine große direkte Bandlücke von 3,0–4,0 eV auf, die vergleichbar zu den neu entwickelten LED-Materialien sind, die auf Al-, Ga- und In-Nitriden basieren und UV/blau Licht emittieren [6, 7]. In der Natur sind Nitride sowohl in der Erdkruste [8] als auch in Meteoriten [9] zu finden. Als terrestrische Minerale werden Siderazot (auch Silvestrit genannt), Fe_5N_2 [8], und die Quecksilberminerale Gianellait, $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{SO}_4$ [10], Kleinit, $\text{Hg}_2\text{N}_2((\text{SO}_4)_{0,25}\text{Cl}_{0,5}) \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ [11] und Moesit, $\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl},\text{SO}_4,\text{MoO}_4,\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12] gefunden. Die Mehrzahl der Nitridvorkommen ist extraterrestrischen Ursprungs: Nierit, Si_3N_4 [13], Sinoit, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

[14], Osbornit, TiN [15], Carlsbergit, CrN [16], und Roaldit, γ' -(Fe,Ni)₄N [9]. Die Bildungsbedingungen der bei Meteoriteneinschlägen gefundenen Nitride sind größtenteils unbekannt und es gibt nur Spekulationen, ob die Nitride als stellares Material oder beim Eintritt in die Erdatmosphäre gebildet worden sind. Ebenso bleibt der Stickstoff-Gehalt des Erdinneren fraglich. Da Stickstoff eine Vielzahl an Verbindungen mit Übergangsmetallen bilden kann, insbesondere mit Eisen (z.B. γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃N), können möglicherweise die Hochdruck-Modifikationen dieser Phasen, mit unbekanntem Kristallstrukturen oberhalb von 32,4 GPa, einen großen Teil des Erckernes bilden [17].

Im ersten Teil dieser Arbeit werden phasenreine Kupfernitridd-Precusoren synthetisiert und charakterisiert, die für anschließende Hochdruckversuche benötigt werden. Mit diesen *in-situ* und *ex-situ* Versuchen wird das Hochdruckverhalten von Kupfernitridd sowie mögliche Phasenumwandlungen und Eigenschaften der Hochdruckphase untersucht. Im zweiten Teil dieser Arbeit werden phasenreine Eisennitrid-Precusoren (γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃N und ζ -Fe₂N) synthetisiert und charakterisiert. In anschließenden *in-situ* und *ex-situ* Versuchen wird das Hochdruckverhalten der Eisennitride sowie mögliche Phasenumwandlungen der Hochdruckphasen untersucht. Mithilfe der Vielstempel-Pressen werden Einkristalle der Eisennitride gezüchtet und an diesen Eigenschaften wie Mikro- und Nanohärte untersucht. Im dritten Teil dieser Arbeit werden phasenreine ϵ -Eisencarbonitrid-Precusoren synthetisiert und charakterisiert, die für anschließende Hochdruckversuche verwendet werden. Mit anschließenden *in-situ* und *ex-situ* Versuchen soll das Hochdruckverhalten sowie mögliche Phasenumwandlungen der Hochdruckphasen untersucht werden.

2 Synthese- und Untersuchungsmethoden

2.1 Gasnitridierungsapparatur

Für die Nitridierung von Eisen-Pulver und die Ammonolyse von Kupferfluorid wurde eine eigene einfache Strömungsapparatur entwickelt. Diese besteht aus einem Betriebssteuergerät PR 4000 (Abbildung 2.2) und zwei Massenflußreglern Typ 1179B (maximaler Durchfluss: 500 sccm; standard cubic centimeters per minute bei 1013,25 mbar und 0 °C) der Firma *MKS Instruments GmbH*, einem Klapprohrofen mit Eurotherm Regler, einer 3-stufigen Drehschieberpumpe, einem Glasrechnen mit Kleinflanschen und Ventilen sowie Edelstahlwellschläuchen und Pertinaxklemmen und einem Strömungskopf mit Quarzglasrohr und Korundschiffchen. Später erfolgte die Erweiterung der Anlage für die Synthese der Eisencarbonitride um ein weiteres Betriebssteuergerät PR 4000 und einen Massenflußregler Typ 1179B (50 sccm) sowie einer Beheizung mit Heizschnüren und Regler der Firma *Hillesheim* (Abbildung 2.1). Die Beheizung der Stahlwellschläuche und des Strömungskopfes inklusive Blasenähler auf ca. 120 °C ist notwendig, um die Bildung von Ammoniumcarbamat durch die Reaktion von Ammoniak mit Kohlendioxid zuverlässig zu verhindern, dass sich während der Synthese als Belag an den kalten Stellen der Apparatur niederschlägt und die Leitungen der Anlage verstopfen würde. Außerdem würde die Bildung von festem Ammoniumcarbamat die Gaszusammensetzung verändern und damit die Produktzusammensetzung beeinflussen.

Aufbau und Funktionsweise der Massenflussregler

Der Massenflussregler Typ 1179B besteht aus einem Durchflusssensor, einem Regelventil und einer Umgehung. Der Durchflusssensor ist ein Zwei-Element-Sensor, der eine exakte und zuverlässige Messung auch bei niedrigen Durchflussraten (< 10 sccm) ermöglicht [18]. Dies ist für die Synthese der Eisencarbonitride wichtig, da



Abbildung 2.1: Strömungskopf der Synthese-Apparatur mit Beheizung für die Synthese der ϵ -Eisencarbonitride.



Abbildung 2.2: Massenflußregler (links) und Betriebssteuergerät (rechts) der Firma *MKS Instruments GmbH*

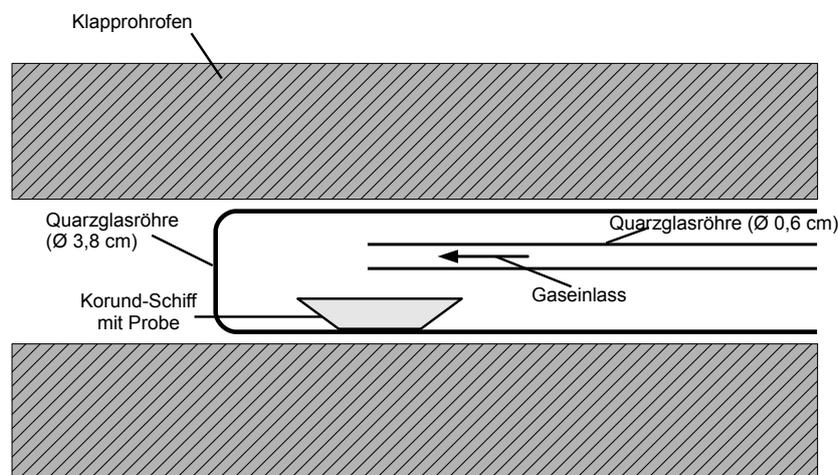


Abbildung 2.3: Schnittzeichnung (schematisch) mit Klapphrofens, Quarzglasrohr mit Korundschiff und Probe, Gaseinlass.

die Kohlenstoffquelle CO_2 nur mit geringen Durchflußraten zudosiert wird. Im Massenflussregler wird der Gasdurchfluss gemessen und der Durchfluss auf einen vorgegebenen Sollwert geregelt. Der Regelbereich reicht von 2 bis 100 % vom Endwert (Genauigkeit der Durchflussmessung: $\pm 0,5$ % vom Mittelwert plus 0,2 % vom Endwert) [18]. Da die Massenflussregler auf Stickstoff kalibriert sind, muss für die verwendeten Gase Ammoniak, Wasserstoff und Kohlendioxid ein Gaskorrekturfaktor berücksichtigt werden, der einer Tabelle im Handbuch zu entnehmen ist und im Betriebssteuergerät entsprechend geändert wird. Nach Eintritt in den Regler strömt das Gas zuerst durch das Messteil und anschließend durch das Regelventil (Magnetventil, das im stromlosen Zustand geschlossen ist), mit dem der Durchfluss gemäß des gewählten Sollwertes reguliert wird. Danach strömt es mit dem entsprechenden Durchfluss aus dem Regler. Die Messeinheit des Reglers besteht aus einer Sensorröhre für Messbereiche bis 10 sccm (N_2 äquivalent) und aus einer Sensorröhre und paralleler Umgehung für Messbereiche > 10 sccm (N_2 äquivalent) [18]. Die kalorimetrische Messmethodik macht sich die physikalische Gesetzmäßigkeit zunutze, dass die Wärme immer nur in die Richtung der geringeren Temperatur fließt [19]. Wenn ein Körper eine höhere Temperatur als seine Umgebung hat, wird seine Wärmeenergie an eine vorbeiströmende Masse abgegeben (in diesem Fall das vorbeiströmende und zu messende Gas). Gemessen wird die Energie, die zum Aufrechterhalten eines bestimmten Temperaturprofils entlang des Sensorröhrchens

Tabelle 2.1: Verwendete Chemikalien mit Angabe zu Hersteller und der Reinheit

Chemikalien	Hersteller	Reinheit in %
CuF ₂	Alfa Aesar	99,9
Eisenpulver	Johnson Matthey/Alfa Aesar	99,9
Ammoniak	Air Liquide	≥99,998
Wasserstoff	Air Liquide	≥99,999
Kohlendioxid	Air Liquide	≥99,995

bei einem laminaren Durchfluss benötigt wird [18]. Diese Energie resultiert aus der Massenflussrate. Bei Messung des Gasvolumens würden zusätzliche Parameter für Temperatur und Druck benötigt, da Gase kompressibel sind und sich in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ihre Dichte und damit auch ihr Volumen ändert [19]. Auf dem Sensor des Gasflussreglers liegen Widerstandsheizelemente. Durch entsprechende Auslegung ihrer Temperaturen sind die Spannungsänderungen an der Sensorwicklung eine lineare Funktion von Abweichungen im Durchfluss [18]. Das digitalisierte und korrigierte Signal wird dem Regelteil zugeführt. Vorteil dieses Messverfahrens mittels Temperaturkonstanthaltung sind wesentlich kürzere Ansprechzeiten im Vergleich zu den sonst üblichen Verfahren [18].

2.2 Verwendete Chemikalien

In dieser Arbeit werden die in der Tabelle 2.1 aufgelisteten Chemikalien verwendet.

2.3 Hochdrucktechniken zur Synthese und *in-situ* Untersuchungen

2.3.1 Einführung in die verwendeten Hochdrucktechniken

Druck ist definiert als Kraft pro Flächeneinheit $P = F/A$ mit der Einheit Pascal (N/m²). In der Hochdruckforschung sind das Kilobar (1 kbar = 10⁸ Pa) und das Gigapascal (1 GPa = 10⁹ Pa) die üblicherweise verwendeten Größenordnungen. Zur Erzeugung statischer Drücke oberhalb von 1 GPa werden Stempel-Zylinder-Pressen (piston-cylinder) und Gürtel-Pressen (belt apparatus) verwendet. Mit Ihnen lassen sich Drücke bis etwa 5 - 6 GPa realisieren. P. W. Bridgman [20] entwickelte ein anderes Prinzip der Druckerzeugung, bei welchem die Probe durch zwei flache, gegenüberliegende Stempel aus einem sehr harten Material komprimiert wird. Die

Probe befindet sich in einer Metaldichtung und die maximal erreichbaren Drücke liegen hier um 10 GPa, wobei das Probenvolumen gering ist ($\sim 10^{-2} - 10^{-3} \text{ cm}^3$ [21]). Torusförmige Hochdruckapparaturen und der Vorgängertyp, die Chechevitsa-Hochdruckapparatur sind eine Modifikation des Bridgman-Prinzips mit gegenüberliegenden Stempeln. Jeder Stempel weist eine linsenförmige Druckkammer auf, die von einer torusförmigen Aussparung umgeben ist [22]. Die Vorteile gegenüber der Bridgman-Apparatur sind größere Probenvolumina ($\sim 10 \text{ cm}^3$ [22]) und eher hydrostatische Druckbedingungen. In den 80er Jahren des 20-ten Jahrhunderts wurden weltweit über die Hälfte der produzierten synthetischen Diamanten und *c*-BN mit diesen Hochdruckapparaturen synthetisiert [22]. Diese Apparatur wird inzwischen auch häufig von Großforschungseinrichtungen für Strukturuntersuchungen mit Neutronenbeugung eingesetzt (Paris-Edinburgh-Zelle z.B. am ISIS, GB).

Zur Erzeugung höherer Drücke stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Die Maximierung der Preßkraft F oder die Minimierung der Fläche A , über welche komprimiert wird. Die erste Möglichkeit führte zur Entwicklung der Vielstempel-Pressen, die heute in den Standard-Ausführungen Preßkräfte von bis zu 1000 Tonnen und maximale Drücke von 15 GPa aufweisen. Seltener gibt es Pressen (z.B. in Bayreuth (Bayerisches Geoinstitut) und in Japan), die Preßkräfte von 5000 t bzw. 10000 t aufweisen und es erlauben große Probenmengen bei Drücken bis 25 GPa zu synthetisieren [23, 24]. Die zweite Möglichkeit führte zur Entwicklung der Diamantstempelzelle. Beide Technologien werden in dieser Arbeit verwendet und im Folgenden ausführlich beschrieben.

2.3.2 Vielstempel-Pressen

2.3.2.1 Presse und Walker-Modul

Zur Erzeugung der Presskraft wird eine hydraulische 800 t Presse der Firma *Voggenreiter* (Abbildung 2.4) am MPI CPfS verwendet. Die von der Presse erzeugte primäre Kraft wird durch ein 2-stufiges Walker-Modul (Typ: 6/8) [25, 26] auf die Probe übertragen (Abbildung 2.6). Die erste Stufe besteht aus zwei Stahlzylindern in denen jeweils oben und unten drei Stahl-Stempel eingesetzt sind. Die drei unteren Stempel bilden ein Nest, in das die zweite Stufe bestehend aus 8 WC-Würfeln¹ in Richtung der dreizähligen Achse gesetzt wird [28]. Beim Verschließen des Walker-Moduls mit den oberen drei Stempeln bildet sich eine würfelförmige

¹Bei dem Hantieren mit den Würfeln ist ein stabiles Visier zu tragen, da die Würfel nach den Experimenten trotz Anlassen aufgrund von verbleibenden Spannungen spontan zerbersten können [27].

Lücke für die 8 WC-Würfel zwischen den oberen und unteren Stempeln [28]. Jeder der 8 WC-Würfel ist an einer Ecke abgeschnitten, so dass sich gleichseitige Dreiecke bilden. Im Inneren der 8 Würfel entsteht so ein oktaedrischer Hohlraum, in den ein Keramik-Oktaeder (Unterunterabschnitt 2.3.2.2) gesetzt wird. Bei Annäherung der Stempel im Hochdruckexperiment drückt jeder der 6 Stempel auf eine Fläche des Würfelpakets. Dadurch verkleinert sich die würfelförmige Lücke und somit drückt jeder der 8 Würfel mit seiner dreieckigen Fläche auf eine Fläche des Oktaeders, der so komprimiert wird. Durch diese 2-stufige Kraftübertragung wirken quasihydrostatische Drücke² auf die Probe ein. Zwischen den Würfeln werden Dichtungen aus Pyrophyllit gesetzt, die den Oktaeder umgeben und einen Anfangsabstand zu Beginn der Experimente definieren. Die Dichtungen dienen auch zur Stabilisierung der WC-Würfel und stellen durch Zerfließen einen Gegendruck gegen das bei höheren Drücken heraustretende Druckmedium dar (Abbildung 2.5 zeigt den schematischen Aufbau in einer Schnittzeichnung). Auf die Würfelflächen werden dünne Pappfolien und Teflonfolien aufgeklebt. Diese werden so angeordnet, dass sich im Aufbau immer eine Pappfolie und eine Teflonfolie gegenüberliegen. Eine Ecke der quadratischen Folien wird an der Seite des abgeschnittenen Würfels ebenfalls abgetrennt. Die Folien dienen als Widerstand für die herausfließenden Pyrophyllit-Dichtungen. Nachdem die 8 WC-Würfel mit dem Oktaeder zusammengesetzt sind, wird zur Stabilisierung des Würfelpakets auf jede Würfelfläche eine Plexiglas-Platte geklebt. Zwei gegenüber liegende Plexiglas-Platten haben eine kleine Aussparung, in die eine Kupfer-Kontaktscheibe geklebt wird, um den Strom für die Widerstandsheizung weiterzuleiten. Zur Minimierung der Reibung zwischen Stahlzylinder und Stahlstempeln werden in Anlehnung an [25, 26] zwei Folien aus Polyethylenterephthalat (PET) zwischen beide Teile eingesetzt. Zur weiteren Verminderung der Reibung werden die Folien und die Kontaktflächen zwischen Würfel und Stempel mit Teflonspray gleichmäßig besprüht. Diese Maßnahmen führen zur Verbesserung der Kraftausbeute um über 25 % [27]. Thermogravimetrische Untersuchungen zur Verbesserung des Aufbaues bei hohen Temperaturen zeigen einen deutlichen Massenverlust des BN-Materials und in geringem Maße auch bei den Bauteilen aus MgO und ZrO₂ [27]. Deshalb werden diese Teile vor dem Versuch bei 1300 K für eine 1 h gegläut [27]. Nach [29] werden auch thermogravimetrische Untersuchungen am Pyrophyllit durchgeführt, wobei sich ein deutlicher Massever-

²Bei hydrostatischen Druckbedingungen wirkt der Druck allseitig gleichmäßig auf die Probe ein während bei uniaxialen Druckbedingungen der Druck in einer Achse gerichtet auf die Probe einwirkt. Quasihydrostatische Druckbedingungen sind eine Mischform, bei der sowohl hydrostatische als auch uniaxiale Drücke auf die Probe einwirken.



Abbildung 2.4: Hydraulische Presse der Firma *Voggenreiter* zur Erzeugung der primären Preßkraft (Bildquelle: MPI CPfS, Dresden).

lust über verschiedene Stufen zeigte [27]. Das Ausheizen der Gaskets bei ca. 700 K über eine Dauer von 1 h hat sich hier bewährt [27]. Diese Modifizierungen haben die Druckverteilung optimiert und die Standzeiten der Würfel erhöht.

2.3.2.2 Die oktaedrische Druckkammer

Die Oktaeder mit einer Kantenlänge von 11 und 14 mm, die in den Experimenten benutzt werden, bestehen aus einer MgO-Keramik, die mit 5 Gew. % Cr_2O_3 versetzt ist [25]. Dieses Material wird als druckübertragendes Medium benutzt, weil es einen hohen Schmelzpunkt hat, sich bei hohen Temperaturen duktil verhält und somit für nahezu hydrostatische Druckbedingungen bei den Experimenten sorgt. Cr_2O_3 dient zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bzw. Erhöhung der thermischen Isolation in dem MgO-Oktaeder bei hohen Temperaturen. In dem Oktaeder ist eine zylinderförmige Öffnung ausgebohrt, in die der Innenaufbau (Abbildung 2.7) eingesetzt wird.

Als Tiegelmateriale für die eingesetzten Precusoren wird *h*-BN verwendet. Die Auswertung von gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen und energiedispersiver Röntgenanalyse zeigt, dass die Precusoren nicht mit dem Tiegelmateriale reagieren [30]. Der Tiegel aus *h*-BN wird mit einem Deckel aus *h*-BN verschlossen und mit einer ihn umgebenden MgO-Hülse und mit zwei runden MgO-Distanzhaltern, die

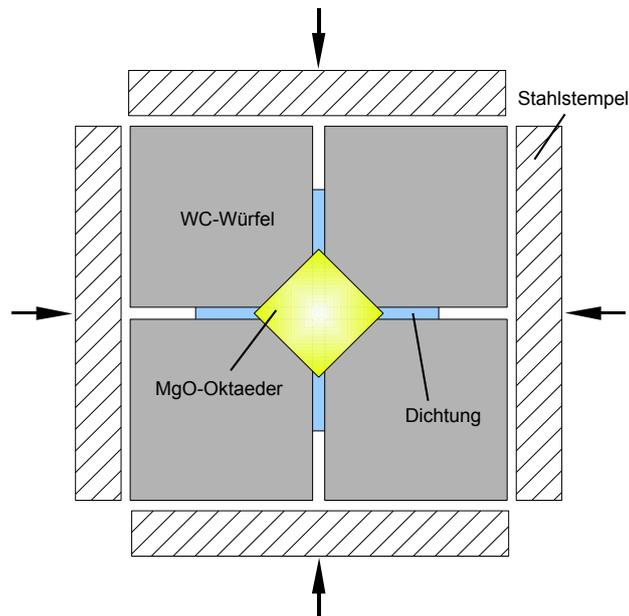


Abbildung 2.5: Schnittzeichnung des Walkermoduls mit dem Innenaufbau (bestehend aus den WC-Würfeln, dem oktaedrischen Druckmedium und den Pyrophyllit-Dichtungen). In dieser Schnittzeichnung sind von den 6 Stempeln, die auf die 8 WC-Würfel drücken nur 4 zu sehen. Die beiden nicht dargestellten Stempel drücken von vorne und von hinten auf die Würfel.

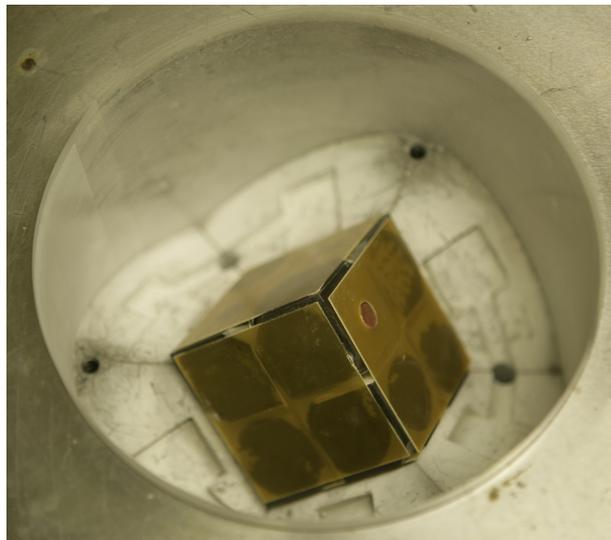


Abbildung 2.6: Zweistufiges Walker-Modul (Typ: 6/8) mit den 8 WC-Würfeln, den Plexiglas-Platten und den Kupfer-Kontaktscheiben, die in Richtung der dreizähligen Achse in den unteren Teil des Walker-Moduls mit seinen 3 Stempeln gesetzt werden (Bildquelle: MPI CPfS).

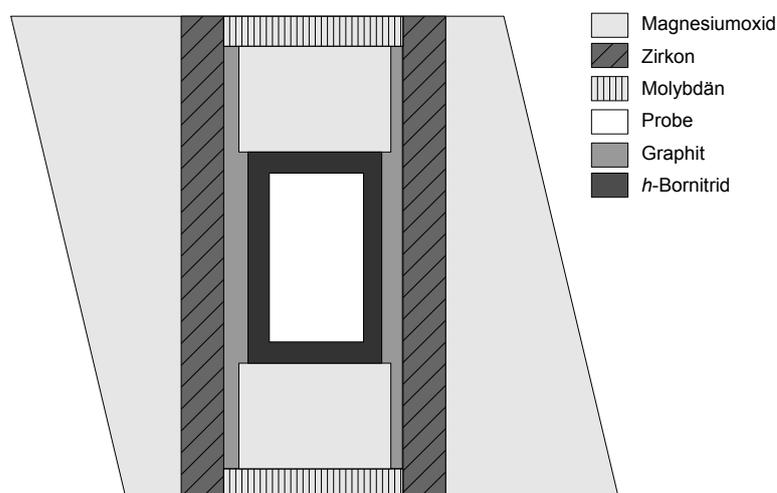


Abbildung 2.7: Schnittzeichnung durch den MgO-Oktaeder mit seinem Innenaufbau ohne Thermoelement nach [28].

jeweils oben und unten vom Tiegel angeordnet sind, in ein Graphitrohr geschoben, das als Widerstandsheizung dient [28]. Zur Weiterleitung des Stromes vom Würfel zum Heizelement werden oberhalb und unterhalb des Heizelements (Graphitrohr) Kontaktscheiben aus Molybdän angebracht [28]. Das Graphitrohr wird von einer passgenauen ZrO_2 -Hülse umgeben, die zur thermischen Isolation zwischen der Widerstandsheizung und dem MgO-Oktaeder und den WC-Würfeln dient [26]. Dieser Aufbau wird in die ausgebohrte Aussparung des MgO-Oktaeders eingesetzt.

2.3.2.3 Druck- und Temperaturmessung

Die Temperatur- und Druck-Kalibrierungen werden vor Beginn der Experimente durch die Messung der Widerstände von Bismuth und Blei [31] und durch Messungen, bei denen im Aufbau Thermoelemente verwendet werden, durchgeführt. Ein Fehler von 10 % in der Temperaturangabe muß bis 1500 K angenommen werden, der auf 15 % bei Temperaturen oberhalb von 2000 K ansteigt [27]. Die Druckangaben in dieser Arbeit weisen einen Fehler von ca. 10 % auf [27].

2.3.2.4 Probenpräparation

Das Oktaeder und die Teile des Innenaufbaus des Walker-Moduls werden vor der Präparation im Trockenschrank getrocknet und nach der Entnahme sofort in

eine Handschuhbox eingeschleust. Das Laden der Probe erfolgt in der Box unter Ar-Atmosphäre. Für Hochdruckversuche wird das Oktaeder direkt vor Beginn des Hochdruckexperiments aus der Handschuhbox entnommen und nach Versuchsende wieder umgehend in diese eingeschleust.

2.3.2.5 Durchführung der HP-HT-Experimente

Für ein typisches Hochdruckexperiment wird der Druck innerhalb von 5 h auf 15(2) GPa erhöht, bei diesem maximalen Druck 5 h gehalten und danach innerhalb von 15 h wieder abgelassen. Bei dem maximalen Druck werden die Proben auf 1600(200) K für 5 min aufgeheizt und danach durch Abschalten des Heizstromes auf Zimmertemperatur abgekühlt, bevor der Druck abgelassen wird. Für die Durchführung der Hochdruckexperimente danke ich herzlich der Arbeitsgruppe von PD Dr. U. Schwarz am MPI CPfS in Dresden: Dr. A. Wosylus, K. Meier und S. Leipe.

2.3.3 Diamantstempelzelle

Die Anfänge der Technologie, mit Hilfe von Diamantstempeln hohe Drücke zu erzeugen, liegen über 50 Jahre zurück [32]. Diamant weist durch seine sehr hohe mechanische Belastbarkeit, seine extrem niedrige thermische Ausdehnung und sein chemisches inertes Verhalten ideale Voraussetzungen für die Anwendung als äußerst belastbare Komponente zur Druckerzeugung auf. Ein weiterer Vorteil der Diamantstempelzellen (diamond anvil cell, DAC) ist die Transparenz für einen weiten Bereich des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung wie z.B. Röntgenstrahlung, infrarote Strahlung und sichtbares Licht. Dies erlaubt die Anwendung einer Vielzahl an spektroskopischen- und Beugungsmethoden zur *in-situ* Untersuchung von Proben bei hohen Drücken.

Eine zylindrische Druckkammer, die von einem Bohrloch in einer Metalledichtung – gasket – (hier Edelstahl oder Rhenium) gebildet wird, wird von zwei gegenüberliegenden Diamanten abgedichtet. Die Druckkammer hat einen Durchmesser von einigen zehn μm bis maximal 0,5 mm und wird mit einem druchübertragenden Medium (Methanol-Ethanol-Mischungen, verflüssigter Stickstoff oder verflüssigte Edelgase) gefüllt, das auch unter hohen Drücken für hydrostatische bzw. quasihydrostatische Druckbedingungen sorgt. Durch elastische und plastische Verformung der Metalledichtung durch die entgegengesetzt wirkenden Kräfte der beiden Diamantstempel, wird die Druckkammer in ihrer Größe reduziert (Abbildung 2.8). Durch Kompression des Fluids erfolgt die Druckübertragung auf die sich ebenfalls in der

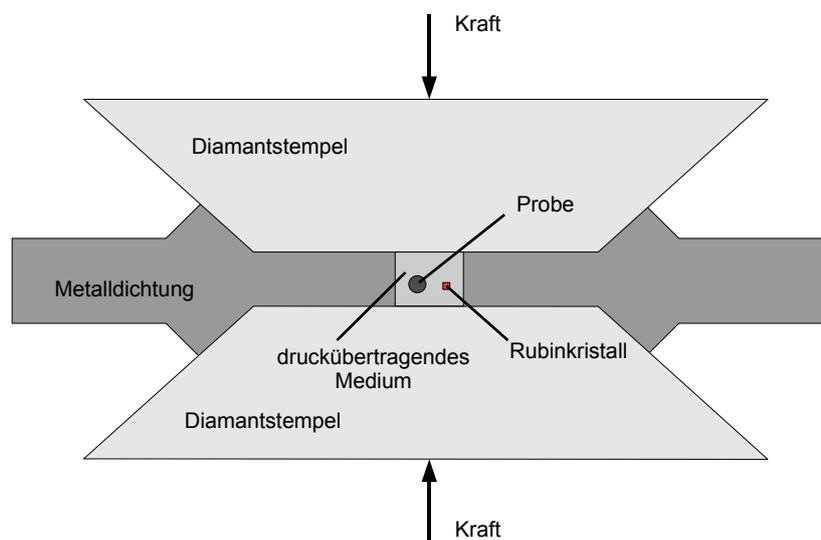


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer Diamantstempelzelle.

Druckkammer befindliche Probe und einen kleinen Rubineinkristall (tiefrot gefärbte Varietät des Minerals Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit einer Substitution der Al^{3+} -Ionen durch Cr^{3+} -Ionen von 0,5 - 2,0 %). Die Kraftübertragung auf die beiden Diamanten erfolgt mechanisch (durch 4 Schrauben) durch eine aus Rahmenteilen bestehende Druckzange oder in Membranstempel-Zellen (Abbildung 2.9), die über einen Computer gesteuert werden. Ein Vorteil bei der Verwendung von Membranstempelzellen sind die sehr klein einstellbaren Druckinkremente bei der Aufnahme von Zustandsgleichungen sowie die Zeitersparnis, da die Zelle für die Druckveränderungen nicht jedes Mal aus der Meßhalterung herausgenommen und wieder eingesetzt werden muß. Die Bestimmung des Drucks erfolgt mit der laserinduzierten Lumineszenz an Rubin, nach dem Einschwenken des Meßmikroskops (Abbildung 2.10) mit dem eingebauten Laser in den Strahlengang, indem die druckabhängige Verschiebung der R_1 - und R_2 - Linien gemessen wird [33, 34].

2.4 Chemische Analyse

Die chemischen Analysen von Sauerstoff und Stickstoff werden unter Verwendung der Heißgas-Extraktionstechnik mit einem *LECO* Analysegerät TCH-600 am MPI

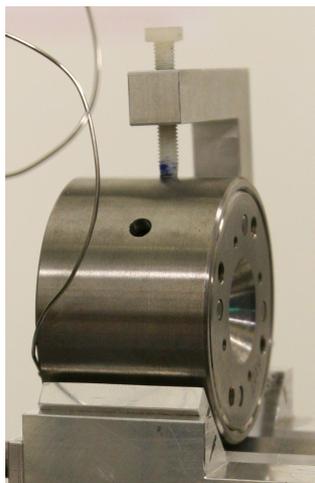


Abbildung 2.9: Foto einer Membranstempelzelle, die in der Meßhalterung am ESRF für Röntgenbeugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung bei hohen Drücken eingesetzt ist.

CPfS in Dresden durchgeführt. Der Wasserstoffgehalt liegt bei allen gemessenen Proben unterhalb der Nachweisgrenze von $\omega(\text{H}) = 0,008\%$. Für die Durchführung der chemischen Analysen danke ich herzlich der Kompetenzgruppe Analytik (Dr. G. Auffermann) am MPI CPfS.

2.5 DTA-Untersuchungen

Differential-Thermoanalytische- und Thermogravimetrische-Messungen (DTA/TG) werden am Wägesystem eines STA 449C (Thermoelement Typ S) der Firma *NETZSCH* Gerätebau Selb unter strömenden Sauerstoff, Argon oder Stickstoff durchgeführt. Die Temperaturkalibrierung wird unter Verwendung der Schmelzpunkte von 5 Standards im Temperaturbereich von $370\text{ K} \leq T \leq 770\text{ K}$ erreicht. Für die Messungen werden Messtiegel und Deckel aus Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) verwendet. Eine Auftriebskorrektur für die TG wird mit einem leeren Korund-Tiegel durchgeführt. Die DTA/TG-Messungen werden mit der *NETZSCH* Proteus Thermal Analysis Software [35] ausgewertet.

2.6 REM-Untersuchungen

Die Untersuchung der Mikrostruktur erfolgt an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) JeoL JSM-5900 LV. Hierzu werden kleine Bruchstücke der Probe auf einen Probenhalter aus Aluminium, der mit einem elektrisch leitenden Klebeband be-

spannt ist, geklebt und in das REM eingesetzt. Nach dem Evakuieren werden die einzelnen Bruchstücke in verschiedenen Vergrößerungen abgescannt und von wesentlichen Bildteilen Aufnahmen zur Dokumentation angefertigt. Für die Bedienung des REM danke ich herzlich Frau I. Werner an der TU München.

2.7 Röntgenbeugung

2.7.1 Messungen am Pulver

Die mikrokristallinen Pulverproben werden mit Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Es werden Diffraktometer der Firma *STOE* (*STADI P* und *STADI ID3003*) in Transmission mit Flachbettträgern bei einer Wellenlänge von $\text{Cu-}K_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$ und $\text{Mo-}K_{\alpha 1} = 0,70930 \text{ \AA}$ (Ge(111) Monochromator) verwendet. Als Detektoren werden eine Bildplatte (IP-PSD von *STOE*) und ein Detektor, der auf einer neu entwickelten komplementären Metalloxid-Halbleiter (CMOS) Hybrid-Pixel-Technologie basiert (MythenK1 der Firma *DECTRIS*), verwendet. Außerdem wird eine Guinier-Kamera der Firma *Huber Diffraction* (G670) mit Monochromator und Bildplatten-Detektor in Transmission mit Wellenlängen von $\text{Co-}K_{\alpha 1} = 1,78899 \text{ \AA}$ und $\text{Mo-}K_{\alpha 1} = 0,70930 \text{ \AA}$ verwendet. Die gemörserten Pulverproben werden fein verteilt auf einen Tesafilm aufgetragen, der auf dem Inneneinsatz des Flachbettträgers (*STOE*) aufgeklebt ist, und anschließend in die Halterung des Diffraktometers eingesetzt. Für weitere Informationen zur Pulverdiffraktometrie wird auf die Fachliteratur [36, 37] verwiesen.

2.7.2 *In-situ* Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung am Pulver unter Druck mittels einer Diamantstempelzelle

Die zu untersuchenden Proben werden in einem Mörser zerkleinert, homogenisiert und zusammen mit einem druckübertragenden Medium (4:1 Methanol/Ethanol-Mischung, Argon oder Helium) in ein Stahlgasket eingesetzt. Zur Druckerzeugung werden Diamantstempelzellen mit Druckzangen und Membranstempelzellen verwendet. Die Druckbestimmung erfolgt mit Hilfe der Rubin-Lumineszenz-Methode. Die Röntgenbeugungsexperimente werden am Undulator Strahlrohr ID 09A des Synchrotron (ESRF in Grenoble) durchgeführt. Die Proben werden während der Aufnahme um ± 3 Grad oszilliert, um die Pulverstatistik zu erhöhen. Typische Belichtungszeiten liegen zwischen 2 und 5 Sekunden. Die Beugungsbilder werden auf einem Bild-Platten-Detektor (Firma *marresearch*) aufgenommen, der in einer

Entfernung von etwa 450 mm hinter der Probe positioniert ist. Zur Kalibrierung des Detektor-Abstandes und der Wellenlänge wird eine Silizium-Standard-Probe verwendet. Die zweidimensionalen Roh-Daten werden mit der Software Image Integrator integriert [38]. Die Reflexlagen und Zellparameter werden mit dem Computerprogramm WinCSD [39] verfeinert. Abbildung 2.10 zeigt den Meßaufbau in dem Meßraum mit Strahlführung Diamantstempelzelle, Meßmikroskop und Bildplatten-Detektor. Für die Hilfe bei den Messungen danke ich herzlich Dr. M. Hanfland (ESRF, Grenoble).

Murnaghan-Zustandsgleichung

Die Murnaghan-Zustandsgleichung [40] wird durch eine Reihenentwicklung von B nach p abgeleitet, wobei hinter dem zweiten Term abgeschnitten wird. Die Kompressibilität κ ist das Inverse des Kompressionsmoduls $B_0 = 1/\kappa$ (B_0 : Kompressionsmodul bei Nulldruck).

$$B = B_0 + B'_0 p \quad (2.1)$$

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (2.2)$$

$$B'_0 = - \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{p=0,T} \quad (2.3)$$

$$\frac{V(p)}{V_0} = \left(\frac{B'_0}{B_0} p + 1 \right)^{-1/B'_0} \quad (2.4)$$

Gleichung 2.1 kann nach p unter Verwendung von Gleichung 2.2 integriert werden. Das Resultat ist die Zustandsgleichung nach Murnaghan (Gleichung 2.4). In dieser Arbeit wird die Murnaghan-Zustandsgleichung verwendet, um die experimentell ermittelten Druck-Volumen-Daten mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Zustandsgleichung anzupassen und den Kompressionsmodul B_0 zu bestimmen.

2.7.3 Röntgenbeugung am Einkristall

Die Röntgenbeugung am Einkristall erfolgt mit automatischen Vierkreisdiffraktometern (*RIGAKU* ACF-7, CCD-Detektor, Drehanode, Ag- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung und *Oxford Diffraction Xcalibur* 3 mit CCD-Detektor, Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) bei Um-

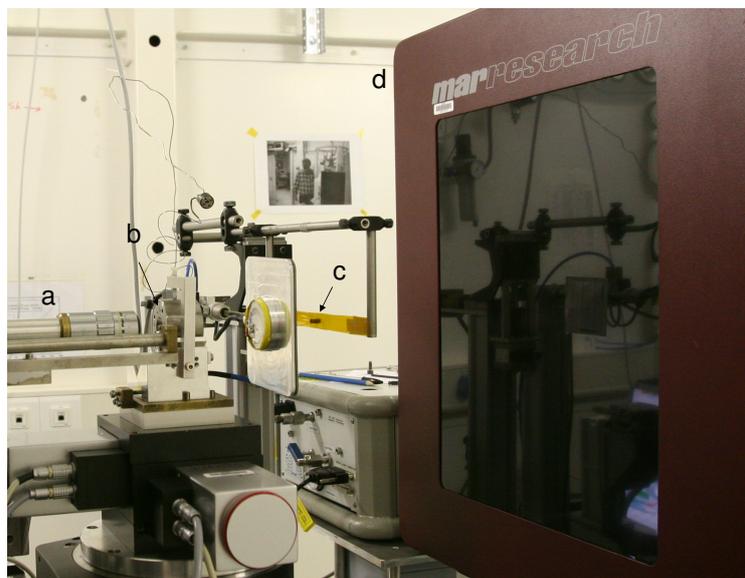


Abbildung 2.10: Aufbau an der Beamline ID 09a am ESRF in Grenoble: a: ein- und ausschwenkbares Mikroskop mit Laser für die laser-induzierte Druckmessung, b: Membranstempelzelle, c: Primärstrahlfänger, d: Bildplatten- Detektor.

gebungsdruck. Hierzu werden geeignete Einkristalle unter dem Stereomikroskop ausgewählt und mit Nagellack auf einen Glasfaden geklebt. Absorptionskorrekturen werden entweder semiempirisch durch ψ -Scan (*RIGAKU ACF-7*) oder numerisch über indizierte Kristallflächen durchgeführt (*Oxford Diffraction Xcalibur 3*). Die Verfeinerung der Einkristalldaten wird mit den Programmen *CrysAlis RED* [41] und *SHELXS-97* [42] und *SHELXL-97-2* [43] durchgeführt. Für weitere Informationen zur Röntgenbeugung am Einkristall wird auf die Fachliteratur [44] verwiesen.

2.8 Neutronenbeugung an Pulvern

Die Neutronenbeugung an mikrokristallinen Pulvern wird an dem Strahlrohr D20 des ILL (Grenoble) bei Umgebungsdruck und Zimmertemperatur in einer Vanadiumküvette durchgeführt. Die Wellenlänge wird durch Kalibrierung mit einer Silizium-Standard-Probe zu $\lambda = 1,8670 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Rietveld-Verfeinerungen werden mit dem Programmen *FullProf* [45] und *WinPLOTR* [46] durchgeführt. Für die Messungen danke ich herzlich Dipl.-Chem. M. Widenmeyer (IAC, Universität Stuttgart) und Dr. T.C. Hansen (ILL, Grenoble).

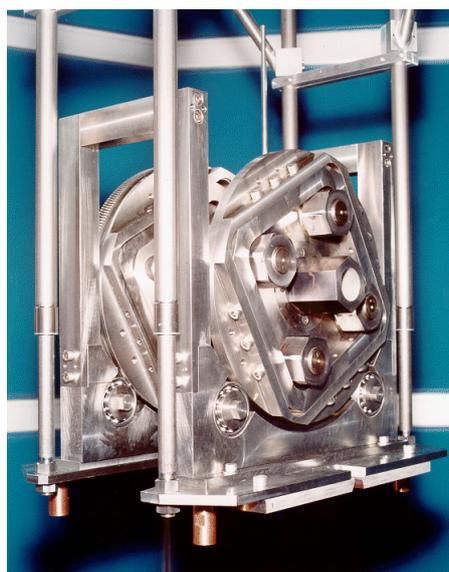


Abbildung 2.11: Paris-Edinburgh Zelle (eingesetzt in die Meßhalterung).

2.9 *In-situ* TOF-Neutronenbeugung unter Druck

Die *in-situ* Neutronenbeugung unter Druck wird an dem Pearl-Strahlrohr der gepulsten Neutronenquelle des ISIS am Rutherford Appleton Laboratory als Flugzeit-Experiment (TOF) durchgeführt. Bei dieser Spallationsquelle (Spallation = Abspaltung) trifft ein gepulster (50 Hz) Protonenstrahl aus einem Synchrotron auf ein Schwermetall-Target (Wolfram) und erzeugt Neutronenpulse. Für die Messung wird ein weiter Bereich des primären Spektrums der Neutronenquelle verwendet.

Zur Erzeugung der Drücke bis ca. 10 GPa wird eine Paris-Edinburgh-Zelle (Abbildung 2.11³) mit Standard-WC-Stempeln verwendet. Die mikrokristalline Probe wird mit einem kleinen Stückchen Blei als Druckmarker in einen Nickel-Tiegel gegeben. Für quasi-hydrostatische Bedingungen wird Methanol als Druckübertragendes Medium verwendet. Früher durchgeführte Beugungsexperimente in Diamantstempelzellen [30] zeigen, dass Cu_3N mit Alkohol (4:1 Mischung von Methanol und Ethanol) bis zu Drücken von 30 GPa nicht mit dem druckübertragenden Medium reagiert. Die Strukturverfeinerungen werden mit dem Programm GSAS [47] durchgeführt, das im graphischen Interface EXPGUI [48] enthalten ist. Für die Hilfe bei den Messungen danke ich herzlich Dr. M. Tucker (ISIS, GB).

³<http://www.isis.stfc.ac.uk/images/instruments/pearl/the-pearl-high-pressure-facility7250.jpg>
21.09.2011

2.10 Rückstreuелеktronenbeugung (EBSD)

Die EBSD-Messungen werden mit einem *Zeiss* Rasterelektronenmikroskop, das mit einem EBSD-System (TSL *EDAX, Inc.*) ausgestattet ist, durchgeführt. Für die Messungen wird das aus dem *ex-situ* Hochtemperatur-Hochdruck-Versuch entnommene Probenstück eingebettet, geschliffen und poliert. An die Probenpräparation werden besonders hohe Anforderungen gestellt, da kleinere Rauigkeiten und andere Oberflächeneffekte zu Fehlmessungen bei der Orientierungsbestimmung führen. Die Indizierung und Analyse der aufgenommenen Kikuchi-Bilder erfolgt mit der Software OIM 3.5. Für die Messungen danke ich Herrn Dr. A. Leineweber und Herrn Dipl.-Ing. T. Woehrlé vom MPI IS in Stuttgart. Die EBSD-Technik ist auf⁴ und⁵ dargestellt und wird hier kurz zusammengefaßt, da es sich um eine spezielle Methode handelt, die nicht allgemein geläufig ist. Die Messung wird mit einem REM durchgeführt, das um einen Phosphor-Schirm, eine CCD-Videokamera und einen Rechner mit der Software für die Orientierungsabbildende Mikroskopie (OIM) erweitert ist. Die auf die Probe auftreffenden Primärelektronen werden an den Atomen der Probe inelastisch gestreut und damit zu einer divergenten Quelle in der Probe. Das Beugungsbild auf dem Phosphorschirm zeigt ein charakteristisches Linienmuster, die sogenannten Kikuchi-Bänder, die den Netzebenen im Kristall entsprechen und erstmals von Kikuchi 1928 beschrieben wurden [49]. Die Schnittpunkte der Kikuchi-Bänder entsprechen den Schnittpunkten der Zonenachsen im Kristall. Durch die Indizierung der Netzebenen erfolgt die Bestimmung der Symmetrie und der Orientierung am Ort des auftreffenden Elektronenstrahls. Durch die Kombination der hohen örtlichen Auflösung des Elektronenmikroskops und der automatischen Auswertung mit Hilfe von Computern ist es möglich, lückenlose Orientierungsdaten von zusammenhängenden Probenbereichen zu erfassen, auszuwerten und als Kartierung darzustellen. Die Visualisierung der Orientierungen erfolgt z.B. durch Einfärben verschieden orientierter Körner im Bild.

⁴<http://www.oxinst.com/ebsd-explained>

⁵http://www.Krist.uni-freiburg.de/studium/Praktikum/Praktikum_Manuskripte/EBSD/EBSD.pdf

2.11 *In-situ* optische Spektroskopie unter Druck in einer Diamantstempelzelle

Druckabhängige Absorptions- und Transmissionsmessungen werden im infraroten und sichtbaren Frequenzbereich mit einem Bruker IFS 66v/s Spektrometer und einem Infrarotmikroskop (Bruker IRScopell) durchgeführt. Teilweise werden die Messungen auch am Infrarot-Strahlrohr der Synchrotron-Strahlungsquelle Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) durchgeführt. Für die Druckerzeugung bis zu 10 GPa wird eine Diamantstempel-Druckzange benutzt. Der Druck wird mit Hilfe der Rubin-Lumineszenz-Methode [33, 34] bestimmt. Um möglichst gute hydrostatische Drücke zu erzeugen, wird Ar als druckübertragendes Medium verwendet. Zur Bestimmung der Transmission von Cu_3N unter Druck, wird die Intensität $I_s(\omega)$ der durch einen kleinen Teil der Pulverprobe und des druckübertragenden Mediums transmittierten Strahlung gemessen. Als Referenz wird die Intensität $I_r(\omega)$ gemessen, die durch eine ungefüllte Zelle transmittiert wird. Die Transmission und die Absorption berechnen sich nach den Gleichungen 2.5 und 2.6. Für die Durchführung der Messungen an der Universität Augsburg danke ich herzlich Frau M.Sc. R. Kaneez.

$$T(\omega) = \frac{I_s(\omega)}{I_r(\omega)} \quad (2.5)$$

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.6)$$

2.12 Vickershärte und elastomechanische Eigenschaften

“Härte” ist der Widerstand, den ein Werkstoff dem Eindringen eines sehr viel härteren Körpers entgegensetzt [50]. Härteprüfverfahren haben eine lange Tradition in der Werkstoffprüfung und erlauben kostengünstig und zuverlässig, eine Aussage über die lokalen mechanischen Eigenschaften zu treffen. Bekannte Härteprüfverfahren sind: Brinell (Eindringkörper: Kugel), Rockwell (Eindringkörper: Kegel) und Vickers (Eindringkörper: Pyramide). Die Vickershärte ist definiert als: $H = F/A$ wobei F die verwendete Belastung ist und A die Fläche des Eindrucks.

Die Methode von Oliver und Pharr [51] wurde 1992 eingeführt und ermöglicht die Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls durch Nanoindentierungsexperi-

mente. Die mechanischen Eigenschaften können bei dieser Methode im Gegensatz zur Vickershärte-Messung direkt aus der Last-Eindringkurve eines Zyklus von Belastung und Entlastung bestimmt werden, ohne den Härteeindruck abzubilden und zu vermessen [52]. Die hohe Auflösung ermöglicht die Messung der Härte im mikro- und nanoskaligen Bereich und ermöglicht so die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften dünner Filme [52]. Aus der Last-Eindringkurve ($F-h$) werden die maximale Last F_{\max} , die maximale Eindringtiefe h_{\max} und die elastische Steifigkeit nach der Entlastung (auch als Kontaktsteifigkeit bezeichnet) $S = dF/dh$, sowie die verbleibende Eindringtiefe h_f nachdem der Indenter vollkommen entlastet worden ist, bestimmt [52].

Die Mikrohärt- und die Nanoindentation werden an der Oberfläche eines spiegelnd polierten $\text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$ Einkristalls gemessen. Die Vickers-Mikrohärt (H_V) wird mit einem *LECO* M-4000 G2 Härte-Tester gemessen. Es werden 5 Eindrücke für jede gewählte Last von 5 g bis 0,5 kg (von 0,049 bis 4,9 N) erzeugt. Wegen der begrenzten Probenoberfläche werden bei der gewählten Last von 1 kg (9,8 N) nur 2 Eindrücke erzeugt. Die Ladezeit beträgt immer 15 s. Die Diagonalen der Eindrücke werden mit einem Lichtmikroskop für hohe Lasten und einem kalibrierten REM (*Philips* XL30 FEG) für geringe Lasten vermessen.

Die Nanoindentation-Experimente werden mit einem Fischerscope H100 System (*Fischer GmbH*), ausgestattet mit einem Vickers-Diamant-Indenter, durchgeführt. Für zwei maximale Lasten von 50 und 100 mN werden die Eindrücke in 40 und 60 Schritten erzeugt. Bei jedem Schritt wird die Last für 1 s gehalten. Die tip-shape Funktion wird mit einem von der *Fischer GmbH* zur Verfügung gestellten Standard (BK7-Glas) kalibriert. Um die Nanoindentations-Härte (H) und das reduzierte E-Modul (E_r) zu bestimmen, werden die erhaltenen Last-Eindringkurvenkurven analytisch nach der Methode von Oliver und Pharr [51] ausgewertet, die eine Erweiterung der Methode von Doerner und Nix [53] darstellt. Für die Durchführung der Messungen an der TU Darmstadt danke ich herzlich Dr. D. Dzivenko.

2.13 Verwendete Programme

In dieser Dissertation werden die folgenden an anderer Stelle noch nicht aufgeführten Programme verwendet. Zum Schreiben der Dissertation werden die Programme MikTEX, LyX und JabRef (Literaturdatenbank) verwendet [54, 55, 56], wobei eine Lyx-Vorlage⁶ benutzt wurde, die entsprechend den eigenen Anforderungen angepaßt

⁶<http://www.thesis-template.de/archives/3>

worden ist. Zur Erstellung von Graphiken werden die Programme DIAMOND [57] und OpenOffice Draw⁷ verwendet. OriginPro [58] und Microsoft Excel [59] werden für Berechnungen und zur Datendarstellung benutzt. Das Programmsystem WinXPOW [60] wird zur Aufnahme der Diffraktogramme und zur Datenauswertung verwendet. Die Recherche bekannter Strukturdaten erfolgt mit der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) Datenbank [61]. Die Literaturrecherche erfolgt mit Web of Science⁸. Die Integration der zweidimensionalen Rohdaten wird mit dem Image Integrator durchgeführt. Die Zellparameter werden mit den Programmen WinCSD [38], FullProf [45] und WinPLOTR [46] verfeinert.

2.14 Elektronische Strukturberechnungen

Die auf der Dichtefunktionaltheorie basierenden elektronischen Strukturberechnungen werden mit dem Vienna ab initio Simulationspaket [62, 63, 64, 65] durchgeführt, wobei Basissätze mit ebenen Wellen und ultraweichen Pseudopotentialen verwendet werden. Die Austausch-Korrelationsenergie wird in der generalisierten Gradienten-näherung (GGA) berücksichtigt [66]. Die Abschneideenergien der ebenen Wellen wird bei 500 eV und ein dichtes Netz von k -Punkten wird gewählt, um die optimale Struktur mit der geringsten Energie zu finden. Die Brillouin-Zonen-Integration wird nach dem Schema von Monkhorst und Pack [67] durchgeführt. Die optimierten Strukturmodelle werden durch Relaxierung aller Kräfte bis zu Werten unterhalb von 10^{-3} eVÅ⁻¹ und Belastungen unterhalb von 1 kbar erhalten. Zur Bestimmung des strukturellen Verhaltens bei hohen Drücken werden alle Gesamtenergien nochmals unter Kompression und Ausdehnung berechnet und die Zellparameter werden in Schritten von 1 % von 91–105 % der minimalen Geometrien skaliert. Die 15 $E - V$ -Datenpunkte werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Murnaghan-Zustandsgleichung angepaßt [40]. Aus diesen kann die Enthalpie-Druck-Kurve einfach durch die Berechnung von $p = \Delta E / \Delta V$ und $H = E + pV$ abgeleitet werden. Für die durchgeführten Berechnungen und Interpretationen danke ich herzlich Dr. J. von Appen und Dr. M. Wessel von der RWTH Aachen.

⁷<http://www.openoffice.org/product/index.html>

⁸<http://apps.webofknowledge.com>

3 Synthese, Charakterisierung und druckinduzierte Phasenumwandlung von Cu_3N

3.1 Einleitung

Aufgrund der Verwendung von Kupfernitridd als neues Material für optische Speicher durch lokale Zersetzung von Cu_3N -Filmen und Bildung von Metallischen Cu-Clustern in einem transparenten und isolierenden Material bestand in den vergangenen Jahrzehnten großes Interesse an dieser Verbindung [68]. Außer der Verwendung als Speichermedium ist es ein interessanter Kandidat als Isolationsbarriere in magnetischen Tunnelkontakten [69]. Das halbleitende Kupfernitridd Cu_3N wurde zuerst durch Juza und Hahn 1938 [70] synthetisiert und kristallisiert im inversen ReO_3 -Strukturtyp (Abbildung 3.1), was für binäre Übergangsmetallnitride eine Besonderheit darstellt [70, 71]. Im Raumgruppentyp $Pm\bar{3}m$ besetzt Kupfer in dieser Struktur die $3c$ -Lage und Stickstoff die $1b$ -Lage (Abbildung 3.1). In einer zweiten möglichen symmetrisch equivalenten Aufstellung besetzt Kupfer die $3d$ -Lage und Stickstoff die $1a$ -Lage (Abbildung 3.5 a). Die Struktur kann auch als ein defizitärer inverser kubischer Perowskit ABX_3 beschrieben werden, bei dem die $1a$ -Lage in der ersten Aufstellung von A-Kationen nicht besetzt ist. Aufgrund seiner geringen Dichte, bedingt durch die großen Lücken in der Kristallstruktur, ist es ein möglicher Kandidat für eine druckinduzierte Phasenumwandlung. Diese Annahme wird auch durch die experimentelle Beobachtung einer Strukturänderung bei ReO_6 unter Kompression im Bereich von 1,27-8,01 GPa unterstützt [72]. Während die ReO_6 -Oktaeder nahezu unverändert bleiben, nimmt der Bindungswinkel Re–O–Re von $166,5(1)$ auf $146,4(3)^\circ$ ab. Außerdem deuten die Ergebnisse von elektronischen Strukturberechnungen [73, 74] auf eine druckinduzierte Phasenumwandlung von Cu_3N zwischen 15 GPa und 35 GPa hin, die wahrscheinlich auf eine Halbleiter-Metall-Umwandlung folgt. Eine sehr detaillierte Arbeit von Jansen

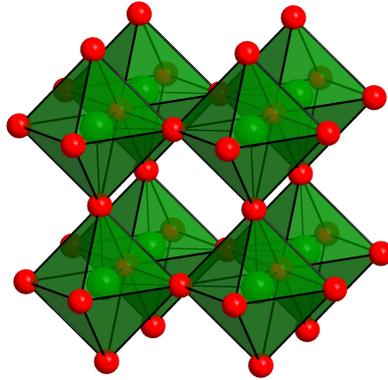


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Normaldruck-Modifikation von Cu₃N (inverser ReO₃-Strukturtyp). Die roten Kreisflächen zeigen Cu-Atome, die Stickstoff oktaedrisch koordinieren. Die Oktaeder sind ausschließlich eckenverknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk.

et. al. [73] untersuchte kürzlich durch elektronische Strukturberechnungen viele aussichtsreiche Hochdruck-Struktur-Kandidaten für Cu₃N. Die erfolgversprechensten sind die folgenden Strukturtypen mit Übergangsdrücken zwischen 25 und 35 GPa: Na₃As-Strukturtyp, anti-TiI₃-Strukturtyp und UO₃-Strukturtyp. Im Gegensatz zu dieser Arbeit deutet ein zweiter theoretischer Beitrag [74] an, dass Cu₃N unter Druck im Cu₃Au-Strukturtyp kristallisiert. Dennoch stehen bis heute keine zuverlässigen experimentellen Hochdruck-Strukturdaten zur Verfügung. Kürzlich sind unabhängig von den hier präsentierten Experimenten elektrische Widerstandsmessungen von Cu₃N in Abhängigkeit vom Druck in einer Diamantstempelzelle durchgeführt worden. Sie zeigen als Resultat einen Halbleiter-Metall-Übergang oberhalb von ungefähr 5 GPa [75, 76].

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von Cu₃N

Mikrokristallines, bräunliches Cu₃N-Pulver wird durch Ammonolyse von CuF₂ im Ammoniakstrom (30 sccm) bei 270 °C in 5 h nach [70] synthetisiert:



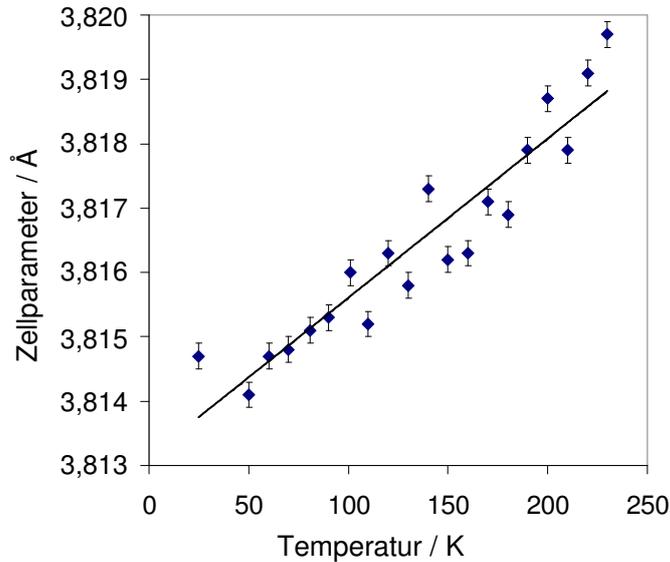


Abbildung 3.2: Elementarzellparameter von Cu_3N bei Temperaturen zwischen 20 K und 230 K mit angegebenen Standardabweichungen. Die durchgezogene Linie zeigt die durch kleinste Fehlerquadrate ermittelte Ausgleichsgerade.

Das während der Reaktion gebildete NH_4F wird im Gasstrom abtransportiert und schlägt sich an den kalten Stellen der Strömungsapparatur als dünner, weißer Belag nieder. Es kann nach der Synthese problemlos entfernt werden. Höhere Reaktionstemperaturen oder eine längere Synthesedauer führen zur Bildung einer zweiphasigen Probe aus Cu_3N und elementarem Kupfer, wobei der Gehalt von Kupfer mit zunehmender Synthesedauer zunimmt. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass Cu_3N bei den Synthesebedingungen metastabil ist.

Röntgen-Pulverdiffraktogramme werden bei Zimmertemperatur im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) gemessen. Die Verfeinerung des kubischen Zellparameters mittels kleinster Fehlerquadrate führt zu $a = 3,8148(9) \text{ \AA}$, verglichen mit $a = 3,817(1) \text{ \AA}$ aus Einkristalldaten [71] und $a = 3,807(4) \text{ \AA}$ aus mikrokristallinen Pulvern [70].

Pulverdiffraktogramme werden zwischen 230 K und 20 K im Bereich von $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) aufgenommen und aus den verfeinerten Zellparameter die thermische Ausdehnung bestimmt (Abbildung 3.2). Es ist keine Phasenumwandlung zu beobachten und der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient im untersuchten Temperaturbereich wird zu $\alpha = 6,4(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ berechnet, was einen normalen Wert für keramische Materialien darstellt (zum Vergleich: Mullit: $\alpha = 4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [77] und Korund: $\alpha = 6,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [77]).

Die Zusammensetzung von Kupfernitridd berechnet sich aus der chemischen

Analyse des Ausgangsmaterials zu $\text{Cu}_3\text{N}_{0,980\pm 7}\text{O}_{0,05\pm 2}$ [$w(\text{O}) = 0,40 \pm 0,14 \%$, $w(\text{N}) = 6,68 \pm 0,05 \%$], wobei die Analyse nur auf Stickstoff und Sauerstoff erfolgt und die Differenz von 100 % dem Kupfer-Gehalt entspricht. Alle angegebenen Werte sind Mittelwerte von drei voneinander unabhängig durchgeführten Messungen. Da die Probe röntgenographisch phasenrein ist, ist die Bildung von Kupferoxid auszuschließen. Der sehr geringe Sauerstoff-Gehalt ist als Anhaftung von Sauerstoff durch Physisorption an der sehr großen Oberfläche der sehr feinteiligen Probe zu interpretieren, oder auf eine oberflächliche Oxidation des Pulvers, die in den Pulverdiffraktogrammen nicht detektiert werden kann.

Simultane DTA/TG-Messungen werden im Temperaturbereich von $370 \text{ K} \leq T \leq 770 \text{ K}$ durchgeführt. In reiner Sauerstoffatmosphäre ist die Gewichtszunahme oberhalb von 473 K gering. Bei der Heizrate von 10 Kmin^{-1} nimmt die Geschwindigkeit der exothermen Oxidation bei höheren Temperaturen deutlich zu und ist bei 650 K vollständig abgelaufen (Abbildung 3.3). Röntgenbeugungsexperimente zeigen, dass reines CuO als einziges kristallines Produkt mit einer gesamten Gewichtszunahme von 16,1 % gebildet wird; die berechnete Gewichtszunahme beträgt 16,6 %. In Argon- oder Stickstoffatmosphäre beginnt die exotherme Zersetzung um 700 K, was die metastabile Natur des Normaldruck- Cu_3N bestätigt (Abbildung 3.3). Röntgenbeugungsexperimente zeigen, dass reines Kupfer als einziges kristallines Produkt gebildet wird (die berechnete Massendifferenz beträgt -6,8 %). Der beobachtete Gewichtsverlust von -7,0 % ist in guter Übereinstimmung mit der Zersetzungsreaktion in die Elemente.

3.2.2 *Ex-situ* Hochdruck-Syntheseexperimente von Cu_3N in der Vielstempel-Pressen und Charakterisierung des Produkts

In einer ersten Serie von Experimenten wird Cu_3N bei hohen Drücken und Temperaturen bis zu $p = 9 \text{ GPa}$ und $T = 500(80) \text{ K}$ in einem Walker-Modul (Typ: 6/8) behandelt, bevor die Beheizung abgeschaltet und der Druck abgelassen wird. Die Analyse der Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigt, dass Umwandlungsprodukte sehr empfindlich in Abhängigkeit von den gewählten experimentellen Bedingungen sind: Entweder wird die Normaldruck-Modifikation von Kupfernitrid (LP- Cu_3N) beobachtet, oder es bildet sich metallisches Kupfer vermischt mit Kupfernitrid. Die nach dem Experiment erhaltene Normaldruck-Modifikation von Cu_3N weist eine signifikant erhöhte Halbwertsbreite der Reflexe in den Diffraktogrammen im Vergleich zu dem eingesetzten Cu_3N auf, was auf eine reversible

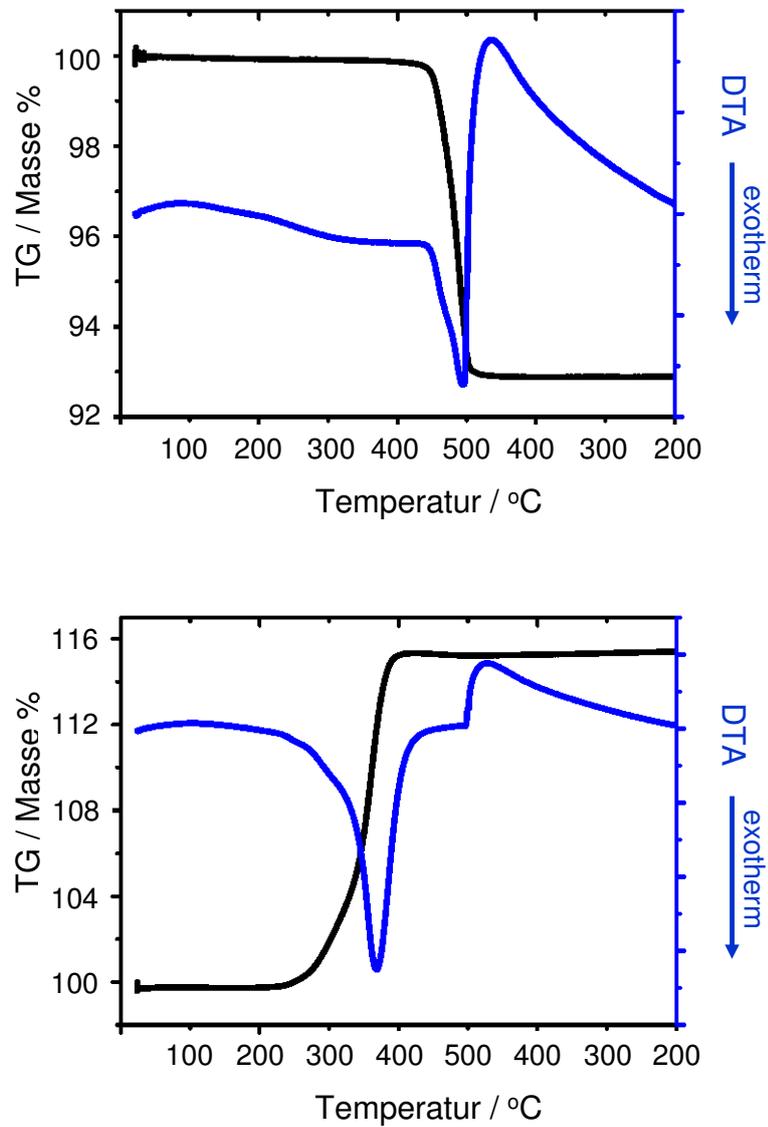


Abbildung 3.3: DTA/TG-Messung für Cu_3N : DTA-Kurve (blau) und die TG-Kurve (schwarz) bei einer Heizrate von 10 K/min auf 773 K. Die obere DTA/TG-Messung ist unter Argon und die untere unter Sauerstoff gemessen worden. Die DTA/TG-Messung unter Stickstoff zeigt ein nahezu identisches Ergebnis wie die DTA/TG-Messung unter Argon. Für die TG-Messungen wurde eine Auftriebskorrektur mithilfe einer Leermessung durchgeführt.

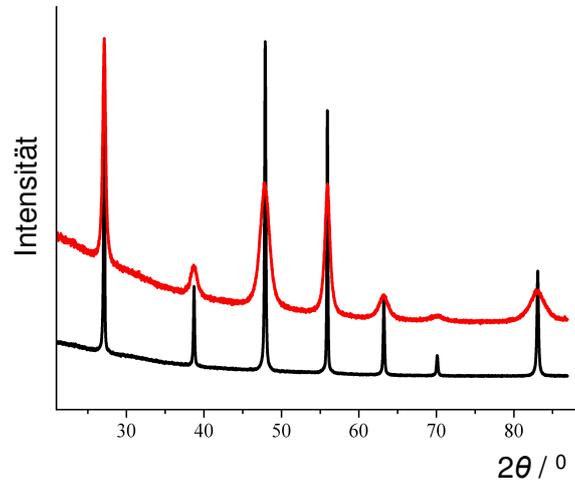


Abbildung 3.4: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Normaldruck- Cu_3N vor (schwarz) und nach (rot) dem *in-situ* Experiment in der Vielstempel-Presse bei ungefähr 9 GPa, aufgenommen mit $\text{Co-K}_{\alpha 1}$ Strahlung.

Phasenumwandlung hindeutet. Abbildung 3.4 zeigt einen Vergleich der Beugungsdiagramme von LP- Cu_3N vor und nach einem Hochdruck-Experiment. Die Bildung von metallischem Kupfer in einigen Experimenten ist auf Druckgradienten und Scherspannungen in der oktaedrischen Druckkammer und der metastabilen Natur von Cu_3N zurückzuführen.

3.2.3 *In-situ* Röntgenbeugung von Cu_3N mit Synchrotronstrahlung unter Druck

In-situ Röntgenbeugungsexperimente werden in einer Diamantstempelzelle mit den druckübertragenden Medien Methanol-Ethanol Mischung (4:1), Argon und Helium durchgeführt. Sie deuten auf den Erhalt der kubischen Normaldruck-Modifikation unterhalb von 5(1) GPa hin. In Richtung des steigenden Druckes ist der Beginn der Umwandlung in eine Hochdruck-Phase (HP- Cu_3N) um 5 GPa (Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7) durch zusätzliche Reflexe und das Verschwinden von Reflexen der Normaldruck-Phase in den Röntgenbeugungsdiagrammen zu beobachten. Die Auswertung der Beugungsdiagramme in Richtung des steigenden Druckes (Abbildung 3.6) zeigt einen zweiphasigen Bereich, in dem verbleibendes LP- Cu_3N und die Hochdruckphase koexistieren. In Experimenten mit Alkohol-

Mischungen als druckübertragendes Medium ist der Koexistenzbereich signifikant kleiner als mit Argon, welches einer Koppelung der bei den Hochdruckversuchen auftretenden Scherkomponenten mit der Phasenumwandlung zugeschrieben wird. Die resultierende Überlappung von Reflexen bei Beugungswinkeln von $2\theta = 10,8^\circ$ und 12° erschwert die Bestimmung der Zellparameter und folglich die Volumenberechnung. Deshalb sind im Bereich zwischen 4,5 GPa und 8,7 GPa keine Strukturverfeinerungen durchgeführt worden.

Neue *in-situ* Untersuchungen unter Hochdruck mit winkelaufgelöster Röntgenbeugung und Synchrotronstrahlung von Zhao et al. [78] bestätigen, dass die Phasenumwandlung von Cu_3N bei $\approx 5,5$ GPa beginnt. Für den Übergangsbereich der Phasenumwandlung finden sie die folgende Erklärung: Cu_3N wandelt sich zu einer neuen primitiven tetragonalen Struktur im Raumgruppentyp $P4/mmm$ um $\text{Cu}(1)_3\text{Cu}(2)_x\text{N}(1)\text{N}(2)_{x/3}$. Anteile der Cu^+ -Ionen in Cu_3N besetzten die $1a$ -Lage ($\text{Cu}(2)$) und Anteile der Stickstoff-Ionen besetzten die $3d$ -Lage ($\text{N}(2)$), während $\text{Cu}(1)$ und $\text{N}(1)$ die ursprünglichen Positionen bezeichnen (Abbildung 3.5 b). Die Autoren diskutieren nicht den Grund für die Bildung der primitiven tetragonalen Übergangsstruktur. Auch aus der Symmetrie der Elementarzelle ist dies nicht ersichtlich. Der Gehalt x wird mit steigendem Druck größer was andeutet, dass die Phasenumwandlung allmählich stattfindet. Bei Drücken größer als 12 GPa ist $x = 1$ bis zum maximalen Druck von 36 GPa und die Struktur von Cu_3N , in der jetzt alle $\text{Cu}(2)$ -Positionen mit Cu-Ionen besetzt sind, vollständig in die tetragonal innenzentrierte Struktur im Raumgruppentyp $I4/mmm$ umgewandelt, bei der die Stickstoff-Positionen zu $1/3$ mit Stickstoff-Ionen besetzt sind (Abbildung 3.5 c).

In Übereinstimmung mit den Daten mit Argon als druckübertragendem Medium handelt es sich um eine reversible Phasenumwandlung mit einer Hysterese von 2 GPa. *Ex-situ* Experimente in einer Vielstempel-Pressen zeigen nach der Charakterisierung der Produkte durch Röntgenbeugungsuntersuchungen entsprechend ebenfalls die Rückbildung zu reinem Normaldruck- Cu_3N . Die verfügbaren experimentellen Daten stimmen mit der Annahme überein, dass die Zusammensetzung der Hochdruckphase mit der von der Normaldruckphase innerhalb der experimentellen Fehler übereinstimmt.

Die Röntgenbeugungsdiagramme bei Drücken oberhalb der strukturellen Phasenumwandlung unterscheiden sich signifikant, wenn bei den Messungen verschiedene druckübertragende Medien verwendet werden (Abbildung 3.8). Die Diskussion des Strukturmodells erfolgt nur mit den Beugungsdaten, die mit Helium als druckübertragendes Medium in Richtung des steigenden Drucks aufgenommen worden sind,

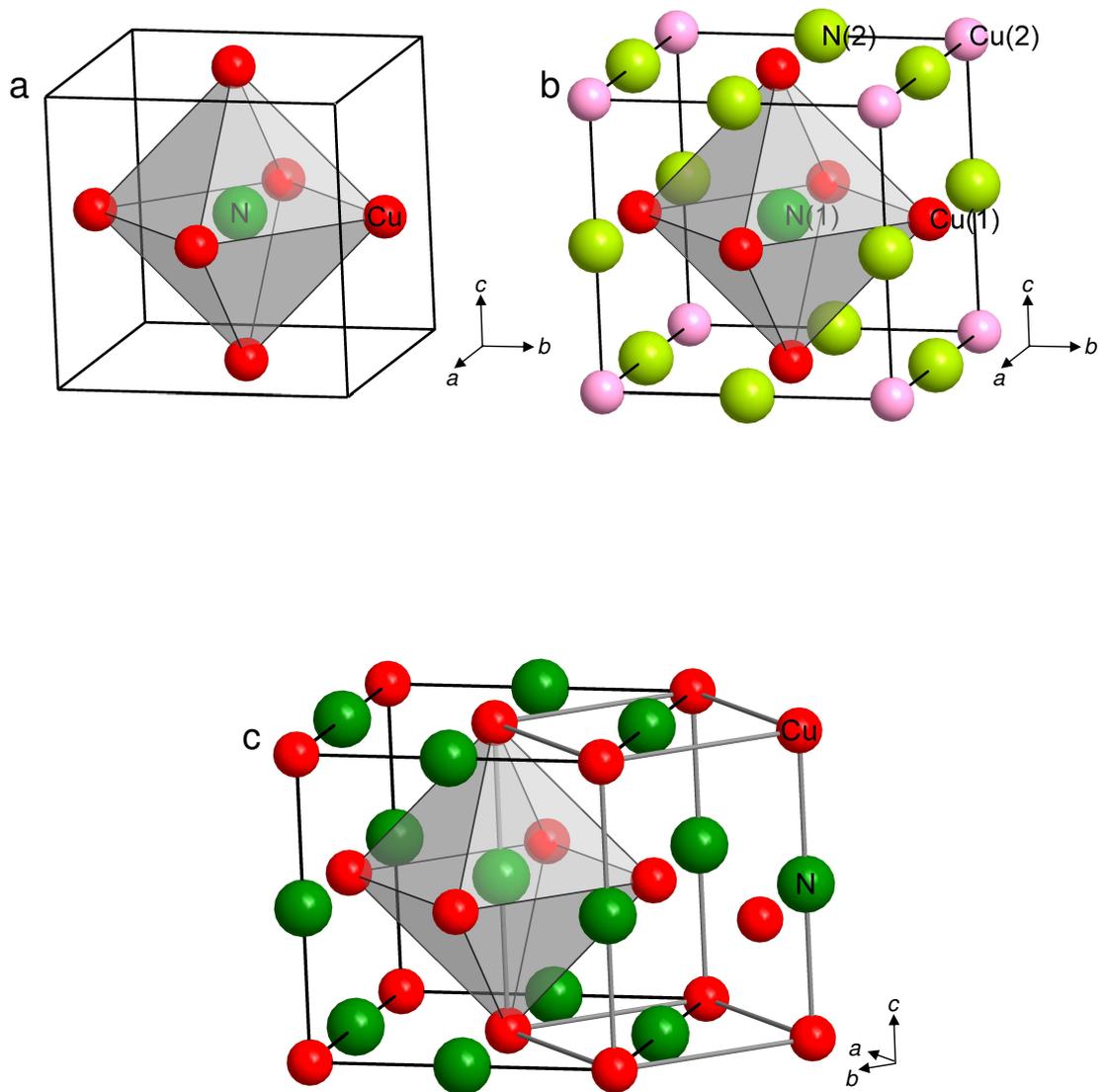


Abbildung 3.5: Kristallstrukturen von Cu_3N : (a) anti- ReO_3 -Strukturtyp, (b) primitiv tetragonale Übergangsstruktur nach Zhao et al. [78] und (c) tetragonal innenzen-trierte Hochdruck-Struktur (graue Elementarzelle).

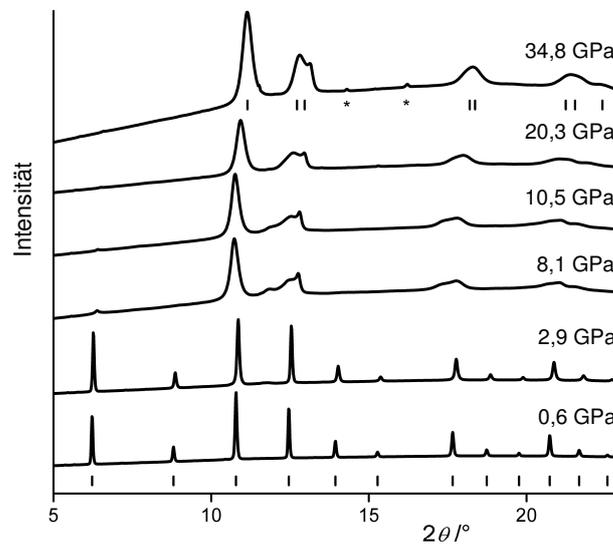


Abbildung 3.6: Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,413082 \text{ \AA}$) bei steigenden Drücken mit Helium als Druckmedium. Die Lage der Reflexe sind oben (für HP- Cu_3N) und unten (für LP- Cu_3N) markiert. Sterne markieren die stärksten Reflexe des Druckmediums.

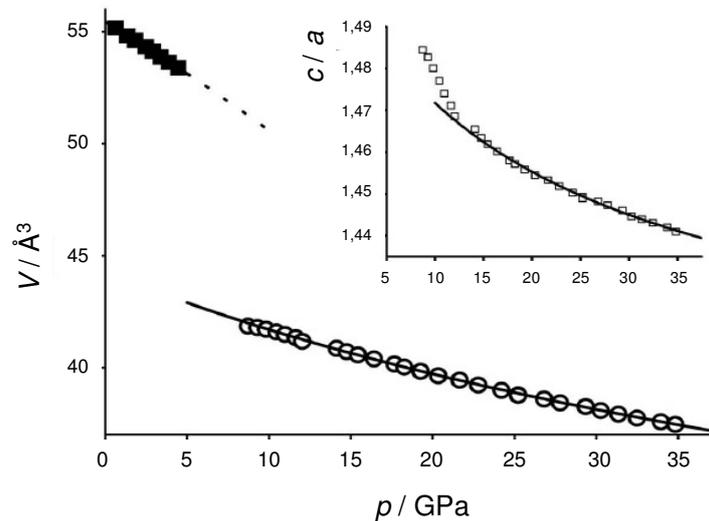


Abbildung 3.7: Änderung des Zellvolumens von Cu_3N mit steigendem Druck (diese Daten sind mit Helium als druckübertragendes Medium gemessen, die Hysterese ist im Textteil beschrieben). Der Einsatz in der Abbildung zeigt die Änderung des c/a -Verhältnisses der Hochdruck-Phase. Die Linie zeigt den Quotient der gefitteten Zustandsgleichung für die Zellparameter.

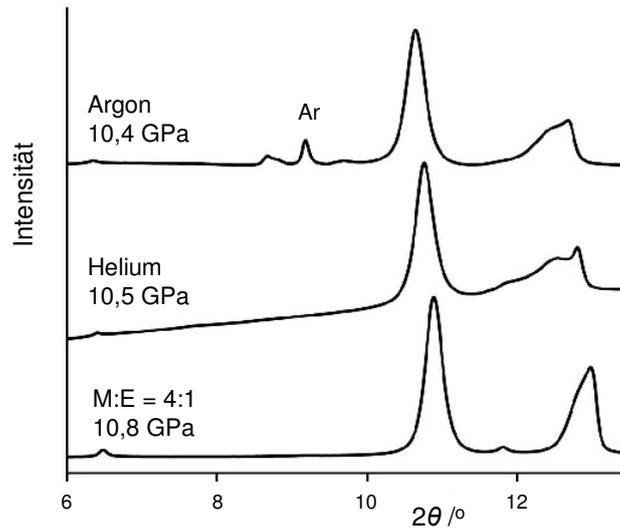


Abbildung 3.8: Vergleich der mit verschiedenen Druckmedien aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme für HP- Cu_3N (Methanol:Ethanol = 4:1). Die Diffraktogramme zeigen Intensitätsänderungen, die den verschiedenen Streßbedingungen zugeschrieben werden und die resultierenden Unterschiede für die Bildung von HP- Cu_3N . Bei ca. $6,4^\circ$ und $11,8^\circ$ zeigen sich schwache Überstrukturreflexe.

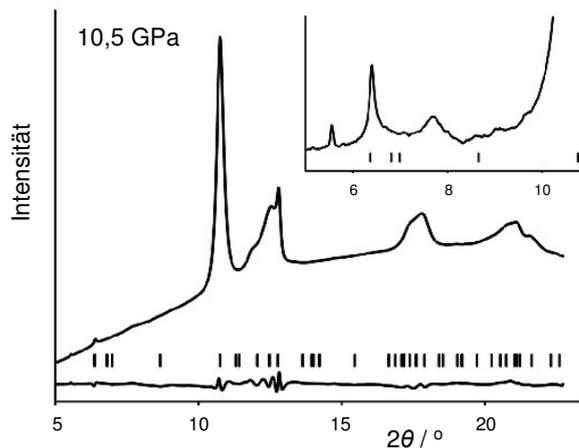


Abbildung 3.9: Diffraktogramm und Differenzkurve zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten von HP- Cu_3N im orthorhombischen Raumgruppentyp $Immm$ unter Verwendung eines phenomologischen Verzerrungsmodells. Der Einsatz zeigt eine Vergrößerung des Diffraktogramms bei kleinen Winkeln inklusive schwacher, nicht indizierter Reflexe.

da Helium verglichen mit den anderen druckübertragenden Medien die geringste Abweichung von den hydrostatischen Bedingungen aufweist. Das Beugungsmuster der Hochdruck-Phase ähnelt ungefähr dem von *fcc* Kupfer, aber die Aufspaltung der Reflexe $(200)_{fcc}$ und $(220)_{fcc}$ ist ein Anzeichen für eine Symmetrierniedrigung (Abbildung 3.6). Die meisten intensiven Reflexe können zufriedenstellend indiziert werden, wenn die tetragonale Raumgruppe *I4/mmm* ($a \approx 2,60 \text{ \AA}$, $c \approx 3,80 \text{ \AA}$) gewählt wird – insbesondere bei Drücken oberhalb von 30 GPa. Allerdings weisen eine weitere Aufspaltung der Reflexe (insbesondere von $(220)_{fcc}$ und zusätzliche Reflexe (bei $2\theta \approx 6,4^\circ$ und $2\theta \approx 11,8^\circ$)) auf eine niedrigere Symmetrie hin (oder eine bis jetzt nicht identifizierte zweite Phase). Um diese zusätzlichen Reflexe zu beschreiben, wird ein Modell in dem Raumgruppentyp *Immm* gewählt. Zusätzlich wurde ein phenomenologisches Modell gewählt, das die Effekte von Verzerrungen berücksichtigt [79, 80], um die beobachtete Reflexverbreiterung zu beschreiben. Bei 10,5 GPa ergeben die Verfeinerungen eine kleine aber signifikante Abweichung von der tetragonalen Symmetrie mit $a = 3,802(2) \text{ \AA}$, $b = 3,935(2) \text{ \AA}$ und $c = 7,427(3) \text{ \AA}$ (Abbildung 3.9). Das Elementarzellvolumen der Verfeinerung in der orthorhombischen Raumgruppe *Immm* weicht nur um 0,1 % von der tetragonalen Lösung ab, so dass die Daten mit der höheren Symmetrie für die Ermittlung der Druck–Volumen-Beziehung gewählt wird.

Intensitätsberechnungen zeigen, dass die tetragonale Teilstruktur der Hochdruck-Modifikation mit keiner der bekannten Modifikationen des gut untersuchten isotypen ReO₃ oder einer der favorisierten Strukturtypen, die aus vorangegangenen Strukturvorhersagen mit Hilfe elektronischer Strukturberechnungen in Erwägung gezogen worden sind [73, 74], übereinstimmt. In Übereinstimmung mit den Röntgenbeugungsdaten nimmt die Kupfer-Teilstruktur eine tetragonal innenzentrierte Anordnung ein (die Kupferatome besetzen die Position $2b$ $(0,0,1/2)$, Raumgruppentyp *I4/mmm*, siehe Abbildung 3.10), die dem Motiv der Indium-Metall-Struktur ähnelt. Jedoch sind die Stickstoff-Positionen, wegen des unvorteilhaften Verhältnisses der Streufaktoren von Kupfer und Stickstoff, nicht zuverlässig aus den Röntgenbeugungsexperimenten zu bestimmen (Tabelle 3.1).

Der Kompressionsmodul $B_0 = 114(2) \text{ GPa}$ für LP-Cu₃N wird durch die Anpassung einer linearen Gleichung (für kleine Volumenänderungen gilt: $B_0 = -V(\frac{\Delta P}{\Delta V})$) an die experimentellen Daten ($V_0 = 55,48(2) \text{ \AA}^3$) mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Dieser Kompressionsmodul ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert für die isotype ReO₃-Phase (100 GPa [81]) und zu einem aus elektronischen Strukturberechnungen erhaltenen Wert (115,2 GPa [82]).

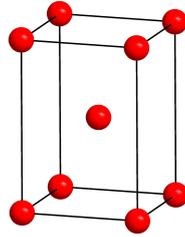


Abbildung 3.10: Tetragonal innenzentrierte Cu_3N -Teilstruktur im Raumgruppentyp $I4/mmm$, die dem Motiv der Indium-Metall-Struktur ähnelt.

Ein steigender Widerstand der linearen Anordnung des Cu^{I} gegen Verbiegung wird durch das verschiedene Hochdruckverhalten von Cu_3N und dem isotypen ReO_3 angezeigt und erklärt die Abwesenheit von Verzerrungsvarianten durch Oktaederrotationen für das Nitrid. Die lineare thermische Ausdehnung von LP- Cu_3N unterhalb der Zimmertemperatur ist im normalen Bereich für Halbleiter und unterstützt so indirekt diese Ansicht. Zum Vergleich zeigt der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von ReO_3 kleine positive oder auch negative Werte, abhängig von der Temperatur, bedingt durch die steigende thermische Rotation der $\text{ReO}_{6/2}$ -Oktaeder. Dies bedeutet kleinere Winkel mit steigender Temperatur an dem verbrückenden Sauerstoffatom [83].

3.2.4 *In-situ* TOF-Neutronenbeugung von Cu_3N unter Druck

In-situ Neutronenbeugungsexperimente sind bei hohen Drücken durchgeführt worden, um die Positionen der Stickstoff-Atome in der Kristallstruktur zu lokalisieren, da die Streulängen für Kupfer und Stickstoff sehr ähnlich sind [$b(\text{Cu}) = 7,9 \text{ fm}$, $b(\text{N}) = 9,4 \text{ fm}$] [84]. Die beobachtete druckinduzierte Volumenänderung stimmt mit den erhaltenen Röntgenbeugungsdaten gut überein. Abbildung 3.11 zeigt Neutronenbeugungsdiagramme bei verschiedenen Drücken bis zu 8,2 GPa. Neben den Reflexen von Cu_3N , sind Reflexe von Blei (Druckanzeiger), WC (Material der Druckstempel) und Nickel (Tiegelmaterial) zu sehen. Die Phasenumwandlung von Cu_3N ist deutlich durch das Verschwinden der Reflexe des Normaldruck-Kupfernitrids zu erkennen. Die Reflexe des Hochdruck-Kupfernitrids gewinnen nur langsam an Intensität und bleiben schwach und breit. Dies ist am besten am Reflex bei $\text{TOF} \approx 18 \mu\text{s}$ zu erkennen. Der (100) Reflex ist das stärkste Signal des Normaldruck- Cu_3N . Bei 6,9 GPa zeigt sich an der Position dieses Reflexes keine Intensität mehr. Die tetragonale Teilstruktur bestätigt sich klar innerhalb

der experimentellen Auflösung. Bedingt durch die experimentellen Bedingungen des Hochdruck-Aufbaues (geringes Probenvolumen $(88 \text{ mm}^3)^1$ und die zusätzlichen Streubeiträge der Materialien von Tiegel, Druckmarker und der Druckstempel) ist das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis limitiert, wodurch aus den Neutronenbeugungsdaten keine Überstrukturreflexe detektiert werden können. Die Abwesenheit zusätzlicher Reflexe würde darauf hinweisen, dass die Stickstoff-Atome unter den Hochdruck-Bedingungen der Neutronenbeugungsexperimenten ungeordnet in der gesamten Kristallstruktur verteilt wären. Die Strukturverfeinerung mit ungeordneten Stickstoff-Atomen in den verzerrten Oktaederlücken der tetragonal innenzentrierten Kupfer-Teilstruktur führt zu einer Besetzung von $0,33(1)$ für das Diffraktogramm bei $8,2 \text{ GPa}$. (Abbildung 3.13) zeigt beispielhaft das Ergebnis einer Rietveldverfeinerung von der Hochdruck- Cu_3N -Modifikation bei $8,2 \text{ GPa}$. Bei einer Beschreibung in der Raumgruppe $I4/mmm$ (Tabelle 3.1) mit $a = 2,655(1) \text{ \AA}$ und $c = 3,913(1) \text{ \AA}$ ergibt sich der Elementarzellen-Inhalt von $\text{Cu}_2\text{N}_{0,66(1)}$, welches der Zusammensetzung von $\text{Cu}_3\text{N}_{1,0(1)}$ entspricht. Jedoch führen Verfeinerungen der Beugungsdiagramme im Druckbereich von $8,2 - 9,5 \text{ GPa}$ auch zu einer Variation der Lückenbesetzung von $0,28 - 0,38$, was Zusammensetzungen von $\text{Cu}_3\text{N}_{0,84}$ bis $\text{Cu}_3\text{N}_{1,14}$ entspricht.

Abbildung 3.12 zeigt die gemittelte tetragonale Anordnung des HP- Cu_3N . Die Atomabstände $d(\text{Cu-N})$ von $3/4 \times 1,876(1) \text{ \AA}$ und $2/3 \times 1,954(1) \text{ \AA}$ bei $8,2 \text{ GPa}$ stimmen gut mit den Werten der ReO_3 -Struktur unter Umgebungs-Druck von $d(\text{Cu-N}) = 1,91 \text{ \AA}$ überein [70, 71]. Das Strukturmodell entspricht einer elongierten Steinsalzstruktur mit ungeordneten Defekten in der Teilstruktur der Anionen. Somit paßt HP- Cu_3N gut in den Großteil der gut untersuchten und technologisch relevanten binären Übergangsmetallnitride, in denen Stickstoff die Oktaederlücken in dichtesten Kugelpackungen der Metall-Atome besetzt. Des Weiteren ist eine ähnliche Struktur in der Zimmertemperatur-Modifikation von $\Theta\text{-Mn}_6\text{N}_{5+x}$ bekannt, die eine tetragonale Steinsalz-Struktur mit Leerstellen $(1 - x)$ in der Stickstoff-Teilstruktur bildet. Es wird angenommen, dass der Grund für die Verzerrung eine antiferromagnetische Ordnung ist [85]. In ähnlicher Weise zeigt CrN , welches bei Zimmertemperatur eine kubische Steinsalz-Struktur bildet, unterhalb der Néel-Temperatur durch eine magnetische Ordnung eine orthorhombische Verzerrung [86]. Diese Deformation eines magnetischen Körpers wird als Magnetostriktion bezeichnet. Bei der spontanen Magnetostriktion richten sich unterhalb der Curie-Temperatur (T_c) die magnetischen Momente innerhalb der Weiss'schen Bezirke gleichmäßig

¹<http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/pearl/sample-environment/pear-sample-environment2148.html> 27.09.2011

aus². Die Abwesenheit magnetischer Momente beim Kupfernitrid bedingt durch die Elektronenkonfiguration von Cu^{1+} ($[\text{Ar}] 3d^{10}$) läßt jedoch den Grund für die Verzerrung bei dieser Verbindung offen.

Ein Vergleich des Elementarzellvolumens zeigt, dass die strukturelle Phasenumwandlung von der Normaldruck-Phase zur Hochdruck-Phase mit einer diskontinuierlichen Volumenänderung von -20% einhergeht die in guter Übereinstimmung mit der von ungefähr -21% von Zhao et al. ist [78]. Bei den Volumendaten, die mit Alkohol als druckübertragendes Medium gemessen worden sind, zeigt sich hingegen eine bemerkenswerte Streuung, die möglicherweise durch geringfügige Änderung der chemischen Zusammensetzung von Cu_3N zu einer Stickstoff-reicheren Phase erklärt werden kann. Die folgende Bildung von elementarem Kupfer ist wohl nicht mit Beugungsmethoden nach der Druckentlastung meßbar. Ausgelöst durch Scherkräfte wird zusätzlich gelegentlich Kupfer durch die Zersetzung des metastabilen LP- Cu_3N gebildet.

Die Größe der Volumenänderung, die bei der Phasentransformation auftritt, wird durch einen Vergleich der Packungsdichte analysiert. In der Normaldruck-Phase von Cu_3N mit linear koordiniertem Kupfer zeigen die Metallatome eine defizitäre Variante einer *fcc*-Anordnung, in der nur 75% der Atom Positionen von Kupfer besetzt sind. Die Hochdruckphase, die eine tetragonal innenzentrierte Kupferanordnung einnimmt, kann als leicht verzerrtes *fcc*-Gitter der Metall-Atome beschrieben werden, in der alle Positionen besetzt sind. Daraus resultierend ist die Packungsdichte der Metall Atome signifikant größer und stimmt überraschend gut mit der experimentell beobachteten Volumenänderung von -20% überein.

²http://www.uni-saarland.de/fileadmin/user_upload/Professoren/fr84_ProfMuecklich/downloads/lehre/Kapitel7_Magnetostraktion.pdf.

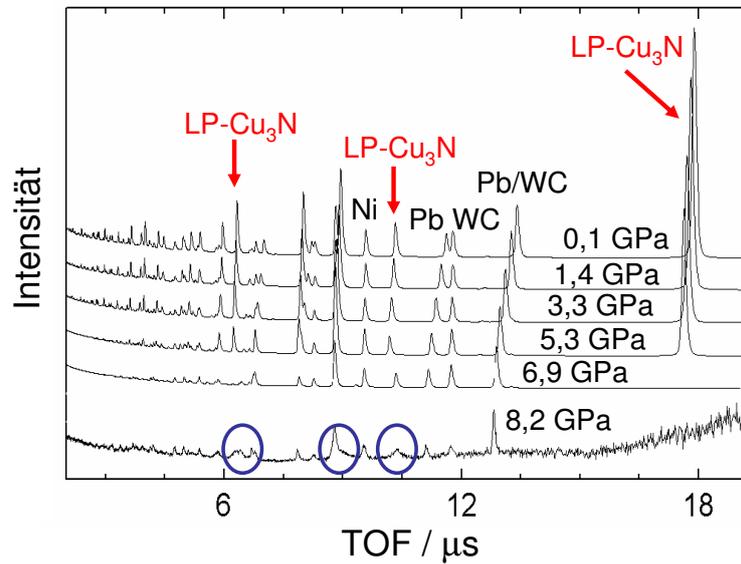


Abbildung 3.11: Neutronen Beugungsdiagramme (TOF in μs) von Cu_3N gemessen bei verschiedenen Drücken. N, P und W zeigen die stärksten Reflexe des Nickel-Tiegels, des Blei-Druckmarkers und der WC-Stempel an.

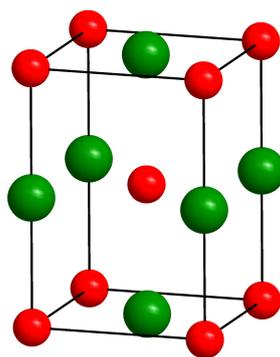


Abbildung 3.12: Gemittelte tetragonale Kristallstruktur der Hochdruck Modifikation von Cu_3N aus den experimentellen Daten. Die roten Kugeln stellen die Kupfer Atome dar. Die Stickstoff-Positionen (grüne Kugeln) sind nur zu $1/3$ besetzt.

Tabelle 3.1: Kristallographische Daten von Cu_3N . ^{a)}Synchrotron-Daten (ESRF, ID 09A, $\lambda = 0,413082 \text{ \AA}$), ^{b)}Zellparameter bei Umgebungsdruck: $a = 3,8148(9) \text{ \AA}$, ^{c)}Time of flight Daten der weißen Spallationsquelle am Rutherford Appleton Laboratory, gemessen am Pearl Diffraktometer.

Tiefdruck-Phase	
Röntgenbeugungsdaten ^{a), b)}	
Druck	4,5
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)
Zellparameter $a / \text{\AA}$	3,7652
Kupfer-Position	$1/2, 0, 0$
Stickstoff-Position	$0, 0, 0$
Hochdruck-Phase	
Röntgenbeugungsdaten ^{a)}	
Druck/GPa	8,7
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Zellparameter $a / \text{\AA}$	2,6588
Zellparameter $c / \text{\AA}$	3,9469
Kupfer-Position	$0, 0, 0$
Neutronenbeugungsdaten ^{c)}	
Druck/GPa	8,2
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Zellparameter $a / \text{\AA}$	2,655(1)
Zellparameter $c / \text{\AA}$	3,913(1)
c/a	1,47
Kupfer-Position	$0, 0, 0$
Stickstoff-Position	$1/2, 1/2, 0$
Besetzungsfaktor von Stickstoff	0,33(1)

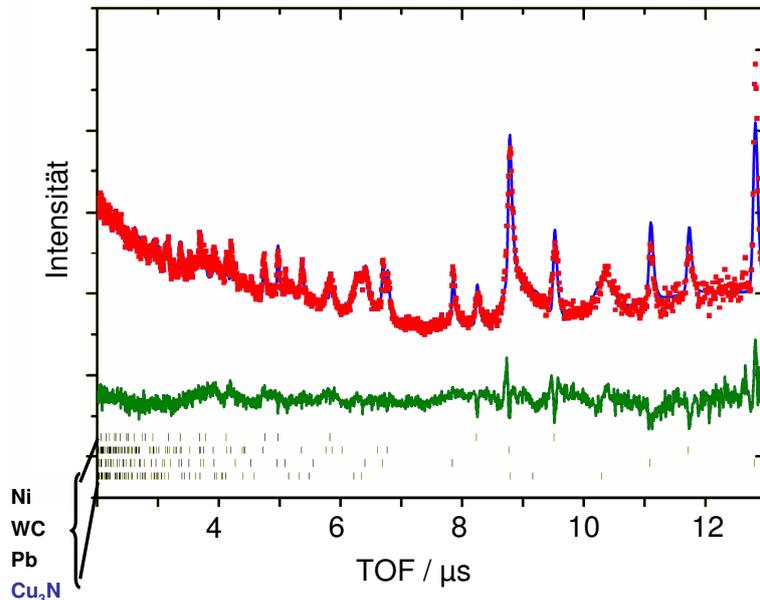


Abbildung 3.13: Ergebnis einer Rietveld-Verfeinerung von Cu_3N auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten beispielhaft für einen Druck von 8,2 GPa. Gemessenes Diffraktogramm (rot), berechnetes Diffraktogramm (blau), Bragg-Reflexe (schwarz) und Differenzkurve aus gemessenen und berechneten Diffraktogramm (grün).

3.2.5 Elektronische Strukturberechnungen

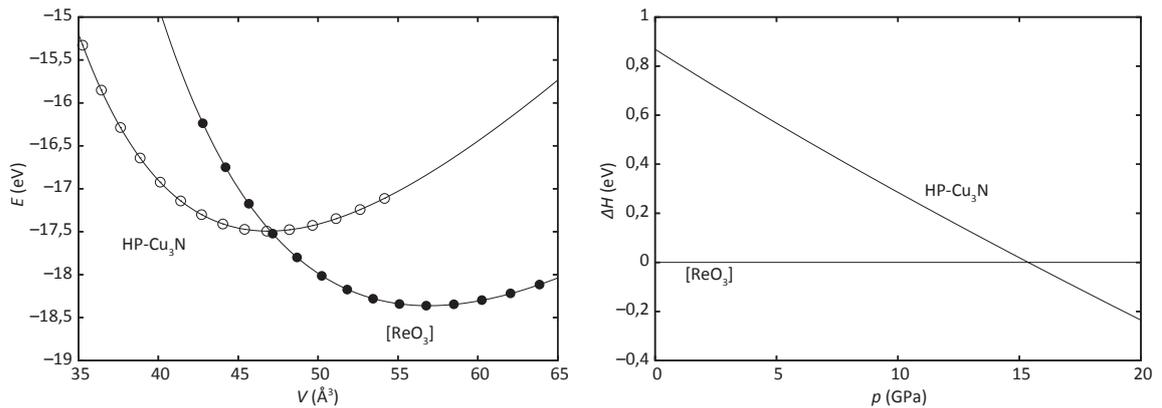
Zu Beginn der elektronischen Strukturberechnungen und als eine Absicherung der Qualität der ausgewählten Methode, werden die experimentell beobachteten Eigenschaften von LP- Cu_3N reproduziert. Hierzu werden die optimierte Anordnung und die Gesamtenergie durch eine komplette Relaxierung der Struktur berechnet. Die berechneten Zellparameter von LP- Cu_3N (Tabelle 3.2) stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Die berechneten Daten sind um 0,8 % geringfügig größer als die experimentellen Werte, was eine typische Besonderheit der generalisierten Gradienten-Näherung (GGA) darstellt. Die bekannte Metastabilität von LP- Cu_3N zeigt sich bei dem Vergleich mit der Gesamtenergie für die Elemente ($3 \text{ Cu} + \frac{1}{2} \text{ N}_2$). Die berechnete Bildungswärme bei 0 K beträgt $\Delta H_f = 1,21 \text{ eV}$ pro Formeleinheit. Die Energie-Volumen-Kurve (Abbildung 3.14 - links) wird durch eine Anpassung der 15 $E(V)$ Datenpunkte an die Murhaghan-Zustandsgleichung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.

Bei der Berechnung der Gesamtenergie der experimentell bestimmten Struktur der Zusammensetzung Cu_3N wird aufgrund der angenommenen Fehlordnung der Stickstoff-Atome eine Superzelle gewählt ($3 \times 3 \times 3$ Elementarzelle, die 54 Kupfer-Atome und 18 Stickstoff-Atome enthält). Durch eine zufällige Besetzung der 18 von

Tabelle 3.2: Vergleich zwischen experimentell und theoretisch erhaltenen Eigenschaften von LP- Cu_3N und der vorgeschlagenen tetragonalen Hochdruck-Struktur.

Zellparameter	ReO ₃ -Typ		HP-Cu ₃ N	
	Exp. (0 GPa)	$p = 0$ GPa	$p = 0$ GPa	$p = 8,2$ GPa
$a/\text{Å}$	3,807(4) [70]	3,84	3,77	
$c/\text{Å}$	–	–	–	
c/a	–	–	–	
$V/\text{Å}^3/\text{f.u.}$	55,18	56,6	53,5	
$\Delta H/\text{eV}/\text{f.u.}$	–	0	2,82	

		HP-Cu ₃ N		Exp. (8,7/8,2 GPa)
$a/\text{Å}$	–	2,81	2,76	2,6588/2,655(1)
$c/\text{Å}$	–	3,95	3,87	3,9469/3,911(3)
c/a	–	1,41	1,40	1,50/1,47
$V/\text{Å}^3/\text{f.u.}$	–	46,9	44,5	41,89/41,34
$\Delta H/\text{eV}/\text{f.u.}$	–	0,87	3,21	–


Abbildung 3.14: Energie–Volumen-Diagramm (links) und Enthalpie–Druck-Diagramm (rechts) von LP- Cu_3N (inverser ReO₃-Strukturtyp) und der vorgeschlagenen Hochdruck-Phase [30].

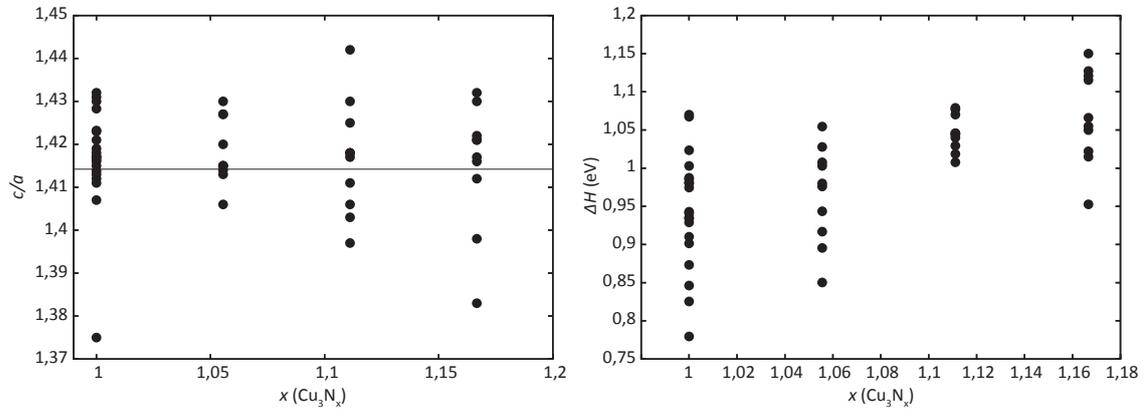


Abbildung 3.15: Tetragonales c/a -Verhältnis (links) und Bildungsenthalpie (relativ zu Normaldruck- Cu_3N , rechts) pro Formeleinheit in Abhängigkeit von dem Stickstoff-Gehalt [30].

Tabelle 3.3: Berechnete Zellparameter und Bildungswärme für die aussichtsreichsten geordneten Verbindungen Cu_3N und $\text{Cu}_3\text{N}_{1,125}$ in Bezug zu LP- Cu_3N [30].

Verbindung	Raumgruppe	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	c/a	$V/\text{Å}^3$	$\Delta H/\text{eV}$
$p = 0 \text{ GPa}$						
Cu_{16}N_6	$P4_2/mmc$	3,89	16,60	1,51	47,2	0,36
Cu_{12}N_4	$P4m2$	3,88	12,27	1,49	46,2	0,39
$p = 8,2 \text{ GPa}$						
Cu_{16}N_6	$P4_2/mmc$	3,71	4,07	1,50	45,0	-0,16
Cu_{12}N_4	$P4m2$	3,71	3,99	1,47	44,0	-0,12

54 vorhandenen Oktaederlücken mit Stickstoff werden 20 verschiedene Zellen erzeugt. Alle Strukturen werden mit der Einschränkung von fixierten Atompositionen relativiert. Die Gesamtenergie variiert innerhalb der 20 Strukturen nur um 1,7 % und das Volumen um weniger als 1 %. Die Mittelwerte der Zellparameter für die konventionelle Elementarzelle bei Nulldruck betragen $a = 2,81 \text{ \AA}$ und $c = 3,95 \text{ \AA}$. Die Enthalpie der Phasenumwandlung von dem ReO_3 -Strukturtyp zu der stabilsten Stickstoff-Verteilung beträgt 0,87 eV pro Formeleinheit und das Volumen der möglichen Hochdruckphase ist um 18 % geringer. Diese Volumenverringerung in Zusammenhang mit der nicht zu großen endothermen Enthalpie ist ein Anzeichen für eine mögliche Hochdruck-Umwandlung. Für eine Näherung mit den gleichen Kompressionsmoduli wird der Umwandlungsdruck 0-ter Ordnung von $p_{trans} = -\Delta E/\Delta V \approx 11 \text{ GPa}$ berechnet. Die berechneten Energie-Volumen- ($E-V$) und Enthalpie-Druck- ($\Delta H-p$) Diagramme sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Tabelle 3.2 zeigt einen Vergleich zwischen den experimentell und theoretisch erhaltenen Eigenschaften von LP- Cu_3N und der vorgeschlagenen tetragonalen Hochdruck-Struktur. Das Energie-Volumen-Diagramm zeigt das kleinere Gleichgewichtsvolumen und die höhere Energie der Hochdruck-Phase. Das Enthalpie-Druck-Diagramm zeigt, dass sie bei Drücken oberhalb von 16 GPa thermodynamisch stabil wird. Bei dem experimentell ermittelten Übergangsdruck ist die Verbindung um weniger als 0,39 eV stabiler und das Volumen um 7 % größer als LP- Cu_3N (Tabelle 3.2). Die größte Abweichung zeigt jedoch das c/a -Verhältnis. Alle 20 statistisch besetzten Strukturen relaxieren ausgehend von dem experimentellen Startwert von $c/a = 1,50$ zu einem Wert zwischen 1,37 und 1,43 bei den Berechnungen. Auch bei hohen Drücken bleibt dieses Verhältnis erhalten. Der Mittelwert der berechneten c/a -Verhältnisse beträgt $1,41 \approx \sqrt{2}$. Eine innenzentrierte Zelle mit einem $c/a = \sqrt{2}$ entspricht einer flächenzentrierten kubischen Zelle. Die Berechnungen werden mit einer größeren Superzelle von $5 \times 3 \times 3$ wiederholt, die 150 Kupfer- und 50 Stickstoff-Atome enthält, um die Resultate zu bestätigen und Fehler aufgrund einer zu klein gewählten Zelle auszuschließen. Das c/a -Verhältnis relaxiert ausgehend vom Startwert zu 1,417 und bestätigt die vorhergehenden Ergebnisse. Aus der theoretischen Betrachtungsweise existiert kein Grund für eine tetragonale Verzerrung und die Struktur relaxiert in die stabilere kubische Struktur. Trotzdem ist der statistisch besetzte fcc Cu_3N Typ stabiler als alle bis jetzt betrachteten Alternativen.

Möglicherweise ist die verschiedene Zusammensetzung die Ursache für die tetragonale Verzerrung. Um dies zu berücksichtigen, werden jeweils 10 von $3 \times 3 \times 3$ Superzellen mit den Zusammensetzungen von $\text{Cu}_{54}\text{N}_{19}$, $\text{Cu}_{54}\text{N}_{20}$ und $\text{Cu}_{54}\text{N}_{21}$ er-

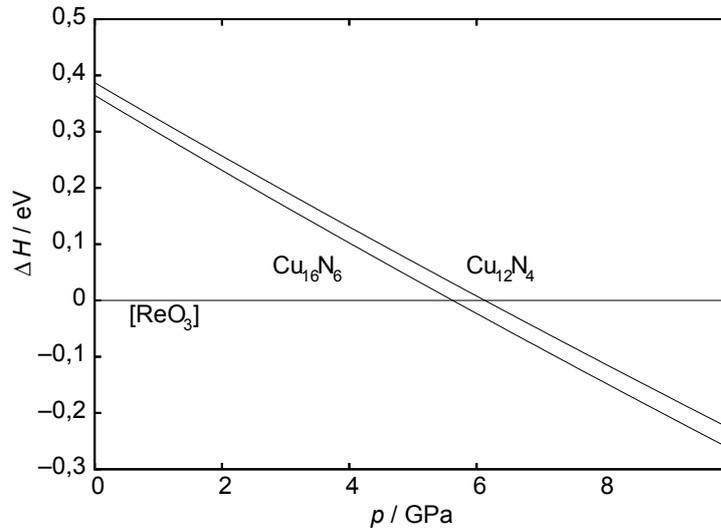


Abbildung 3.16: ΔH - p Diagramm der geordneten Phasen Cu_{12}N_4 und Cu_{16}N_6 relativ zu dem Normaldruck- ReO_3 -Typ [30].

zeugt und ein Startwert für das c/a -Verhältnis von 1,50 gewählt. Die Ergebnisse für das c/a -Verhältnis und die berechneten Reaktions-Enthalpien für $(1+x)$ LP- $\text{Cu}_3\text{N} = \text{HP-Cu}_3\text{N}_{1+x} + 3x \text{ Cu}$ sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Der Stickstoff-Gehalt scheint keinen Einfluß auf das c/a -Verhältnis zu haben. Die Werte für alle Zusammensetzungen relaxieren zu niedrigeren Werten und sind schließlich wieder um $\sqrt{2}$ herum verteilt. Die Reaktions-Enthalpien geben ebenfalls keinen Hinweis darauf, dass eine Disproportionierung zu elementarem Kupfer und einer Stickstoff-reicheren Phase bevorzugt wäre.

Um die experimentell bestimmte Struktur zu simulieren, wird nun eine gleichmäßigere Anordnung der Stickstoff-Atome bei den Berechnungen zugelassen. Eine AB_3 Verbindung, die in einem bct Teilgitter von B kristallisiert und deren Oktaederlücken mit A -Atomen besetzt sind, ist nicht bekannt. Deshalb werden ein $2 \times 2 \times 2$ (16 Kupfer-Atome) und ein $3 \times 3 \times 3$ (54 Kupfer-Atome) Kupfer bct Teilgitter mit 6 beziehungsweise 18 Stickstoff-Atomen in einer Weise besetzt, die der Verbindung voraussichtlich die Dilatation in c -Richtung beibehält. Die letztere Superzelle entspricht der vorgeschlagenen Zusammensetzung von Cu_3N , wogegen die kleinere Superzelle einen Stickstoff-Gehalt von 0,375 ($\text{Cu}_3\text{N}_{1,125}$) aufweist. Es werden nur einige Elementarzellen gefunden, die zufriedenstellend die Anforderungen sowohl der tetragonalen Symmetrie, als auch des annähernd experimentell gefundenen c/a -Verhältnisses der Zellparameter (Abbildung 3.16 und Abbildung 3.17) erfül-

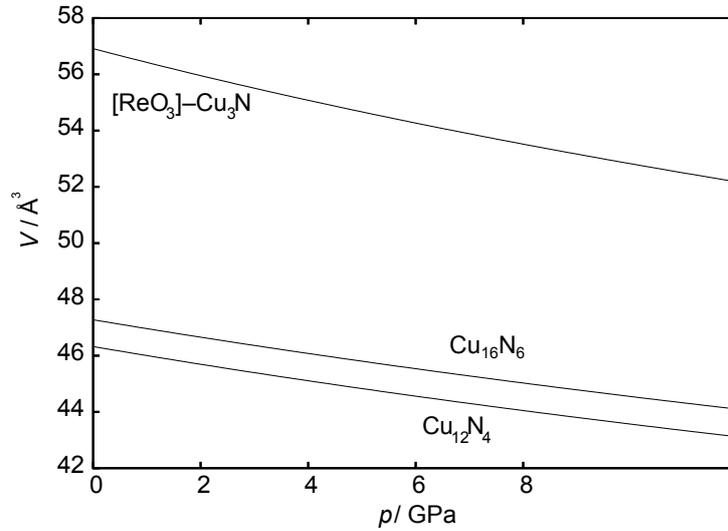


Abbildung 3.17: V - p Diagramm der geordneten Phasen Cu_{12}N_4 , Cu_{16}N_6 und Tiefdruck- Cu_3N [30].

len. Die Daten der aussichtsreichen Strukturen für jede Zusammensetzung sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Die Formeln dokumentieren die resultierende Größe der Elementarzelle (bei Cu_{12}N_4) verursacht durch Symmetriereduktion. Wie Tabelle 3.3 zu entnehmen ist, verbleiben Cu_{16}N_6 und Cu_{12}N_4 während der Relaxierung mit einem optimierten c/a -Verhältnis von 1,51 bzw. 1,49 tetragonal. Bei Nulldruck erfordert eine Umwandlung vom Tiefdruck- ReO_3 -Typ unter Erhalt der Zusammensetzung 0,39 eV und eine Disproportionierung in Kupfer und Cu_{16}N_6 0,36 eV. Das bedeutet, dass diese geordnete tetragonale Verbindung um etwa 0,5 eV pro Formeleinheit Cu_3N stabiler ist als die stabilste berechnete statistisch besetzte und somit kubische Struktur. In Tabelle 3.3 sind die Eigenschaften bei dem experimentell beschriebenen Druck von 8,2 GPa aufgeführt. Die beiden geordneten Phasen Cu_3N und $\text{Cu}_3\text{N}_{1,125}$ werden um 6 GPa gegenüber LP- Cu_3N stabiler, wobei die Stickstoff-reichere Phase über den gesamten Druckbereich ein wenig stabiler ist. Die Differenz der Enthalpien ist hingegen bei jedem Druck mit nur 0,03–0,04 eV viel zu klein für eine substantielle Interpretation. Das c/a -Verhältnis von Cu_{16}N_6 beträgt 1,50 bei Drücken um 8 GPa und stimmt mit den experimentell gefundenen Werten der Röntgenbeugung bei 7,8 GPa überein. Bei Cu_{12}N_4 verringert sich der Wert unter Druck-Zunahme und stimmt bei 8 GPa mit den experimentellen Daten aus der Neutronenbeugung bei 8,2 GPa überein. Die mit der Phasenumwandlung einhergehende gemessene diskontinuierliche Volumenabnahme beträgt angenähert

20 % und die für $\text{Cu}_{12}\text{N}_4/\text{Cu}_{16}\text{N}_6$ beträgt 18 % bzw. 16 %. Die korrespondierenden Zellparameter sind um 2 % größer und somit in guter Übereinstimmung mit der GGA Näherung.

Dennoch findet sich für beide Elementarzellen eine chemisch nicht eingängige Situation vor. Für die Zusammensetzung Cu_{16}N_6 ist die wahrscheinlichste Koordination für das Metall durch N planar-quadratisch für 2 Cu^{2+} und linear für 14 Cu^+ . Stattdessen treten auch sowohl T-förmige als auch Stickstoff-unkoordiniertes Kupfer auf. Für Cu_{12}N_4 ist eine reguläre lineare Koordination intuitiv, aber dieser Strukturvorschlag zeigt neben dieser Koordination auch 0, 1 und 3-fache Koordinierungen durch N. Diese Situation ist nicht plausibel, obgleich auch bedacht werden muß, dass die vorgeschlagenen statistischen Besetzungen alle Möglichkeiten von diesen Koordinierungs-Umgebungen ermöglicht. Zusammenfassend soll aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten die Stickstoff-Atome in einer geordneten Art und Weise zu verteilen und überdies wegen der ungewöhnlichen Koordinierungen der Kupfer-Atome bei diesen zwei Vorschlägen nicht behauptet werden, dass einer dieser die richtige Struktur des Hochdruck- Cu_3N ist.

3.2.6 *In-situ* optische Spektroskopie von Cu_3N unter Druck in einer Diamantstempelzelle

Einhergehend mit der diskontinuierlichen Volumenänderung bei der Phasenumwandlung treten bei Cu_3N signifikante Änderungen der elektronischen Eigenschaften mit steigendem Druck auf. Die Transmissions- und Absorptionsspektren von Cu_3N sind im infraroten und sichtbaren Frequenzbereich in Abhängigkeit vom Druck in Abbildung 3.18 dargestellt. Bei dem niedrigsten Druck von 1,0 GPa ist eine starke Zunahme der Absorption (markiert durch einen Pfeil im Bild) um 8000 cm^{-1} (1 eV) zu beobachten, die durch Anregungen oberhalb der Bandlücke verursacht wird. Die Lage dieser Absorptionskante stimmt gut mit der berechneten Bandlücke überein (0,9 eV), die früher aus elektronischen Strukturrechnungen bestimmt wurde [87]. Bei Drücken oberhalb ≈ 4 GPa steigt die Absorption im infraroten Bereich stark an. Dieser starke Anstieg kann zusätzlichen druckinduzierten elektronischen Zuständen nahe des Fermi-Niveaus zugeschrieben werden. Mit steigendem Druck zeigt die Absorption oberhalb ≈ 7 GPa nur geringe Veränderungen und das Absorptionsspektrum hat einen nahezu flachen Verlauf. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass Cu_3N im Bereich von 4–7 GPa eine druckinduzierte Halbleiter–Metall-Umwandlung zeigt. Bei Messungen des elektrischen Widerstandes in Diamantstempelzellen wurde früher

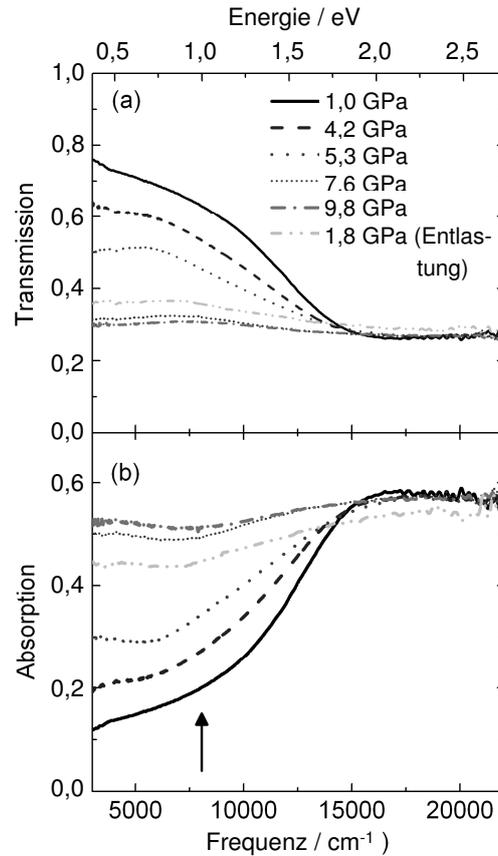


Abbildung 3.18: Transmission $T(\omega) = I_s(\omega)/I_r(\omega)$ von Cu_3N bei Zimmertemperatur als Funktion des Drucks (oben) und die korrespondierende Absorption $A = \log_{10}(1/T)$ als Funktion des Drucks (unten). Die Frequenz der Absorptionskante ist durch einen Pfeil markiert [30].

ein ähnlicher Druckbereich für die druckinduzierte Halbleiter–Metall-Umwandlung beobachtet [75, 76]. Das ursprünglich geringe Absorptionsniveau im infraroten Bereich wird, wie in Abbildung 3.18 für das Spektrum bei 1,8 GPa zu sehen ist, bei Ablassen des Drucks nicht wieder erreicht. Dies ist in Übereinstimmung mit der in den druckabhängigen Beugungsexperimenten beobachteten Hysterese und mit den druckabhängigen elektrischen Widerstandsmessungen [76]. Dieses Phänomen kann durch die nicht vollständig reversibel ablaufende Phasenumwandlung bei Druckablass erklärt werden. Das eine Bildung von elementarem Cu zu den gemessenen erhöhten Widerstands-Werten führt, kann ausgeschlossen werden, da der Widerstand nach mehreren Monaten nach Druckablass wieder die ursprünglich gemessenen Werte einnehmen kann [78]. Somit scheint die reversible Phasenumwandlung nach Druckablass kinetisch behindert zu sein.

3.3 Zusammenfassung

In Kapitel 3 wurden *in-situ* und *ex-situ* Untersuchungen von Kupfernitrid unter hohen Drücken bzw. hohen Drücken und Temperaturen vorgestellt. Phasenreine Precusoren (Cu_3N) für die Hochdruck-Versuche wurden durch Ammonolyse von CuF_2 synthetisiert. Bei *ex-situ* Hochdruck-Experimenten von Cu_3N in der Vielstempel-Presse bei hohen Drücken und Temperaturen bis zu $p = 9$ GPa und $T = 500(80)$ K in einem Walker-Modul (Typ: 6/8) wurden entweder die Normaldruck-Modifikation von Kupfernitrid beobachtet, oder es bildet sich metallisches Kupfer vermischt mit Kupfernitrid. Die nach dem Experiment erhaltene Normaldruck-Modifikation von Cu_3N weist eine signifikant erhöhte Halbwertsbreite der Reflexe in den Diffraktogrammen im Vergleich zu dem eingesetzten Cu_3N auf, was in Übereinstimmung mit einer reversiblen Phasenumwandlung ist. *In-situ* Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung am Pulver unter Druck bei Zimmertemperatur in einer Diamantstempelzelle zeigte eine reversible Phasenumwandlung von Cu_3N oberhalb von 5 GPa mit einer Hysterese von 2 GPa. Erstmals konnte die Kristallstruktur der Hochdruck-Phase von Cu_3N bestimmt werden. Die Kupfer-Teilstruktur nimmt eine tetragonal innenzentrierte Anordnung im Raumgruppentyp $I4/mmm$ ein. Der Kompressionsmodul von LP- Cu_3N wurde mit Hilfe von *in-situ* Hochdruckuntersuchungen in einer Diamantstempelzelle ermittelt. Die Anpassung einer linearen Gleichung an die experimentellen Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte zu Werten von: $B_0 = 144(2)$ GPa. *In-situ* Neutronenbeugungsexperimente wurden bei hohen Drücken durchgeführt, um die Positionen der Stickstoff-Atome zu bestimmen. Anschließende Rietveldverfeinerungen bestätigen die tetragonale Kupfer-Teilstruktur. Eine Beschreibung in der Raumgruppe $I4/mmm$ mit $a = 2,655(1)$ Å und $c = 3,913(1)$ Å mit ungeordneten Stickstoff-Atomen in den verzerrten Oktaederlücken ergibt den Elementarzelleninhalt von $\text{Cu}_2\text{N}_{0,66(1)}$, welches der Zusammensetzung von $\text{Cu}_3\text{N}_{1,0(1)}$ entspricht. Die beobachtete druckinduzierte diskontinuierliche Volumenänderung von -20% stimmt mit den Röntgenbeugungsdaten gut überein. Ergebnisse der *in-situ* optischen Spektroskopie von Cu_3N unter Druck in einer Diamantstempelzelle weisen auf eine druckinduzierte Halbleiter–Metall-Umwandlung im Bereich von 4–7 GPa hin. Das ursprünglich geringe Absorptionsniveau im infraroten Bereich wird bei Ablassen des Drucks nicht wieder erreicht, was ein Anzeichen für eine nicht vollständig reversible Phasenumwandlung sein kann.

Um die experimentell beobachteten Eigenschaften von LP- Cu_3N zu reproduzieren, wurden elektronische Strukturberechnungen durchgeführt. Die Berechnungen

bekräftigen die experimentellen Ergebnisse. Der experimentell ermittelte Strukturtyp ist bei den Berechnungen, unabhängig von der Stickstoff-Verteilung auf die Oktaederlücken der Kupfer-Teilstruktur, stabiler als die früher diskutierten aussichtsreichen anderen Strukturtypen. Allerdings relaxiert die Struktur für ungeordnete Stickstoff-Atome zu einer *fcc*-Struktur. Auch ungeordnete Phasen mit einem höheren Stickstoff-Gehalt bevorzugen dieses Modell. Ein Grund für die tetragonale Verzerrung kann nicht gefunden werden. Für eine vollständige Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Übergangsdruck und den Zellparametern, ist eine Ordnung der Stickstoff-Atome erforderlich. Die gezeigten Vorschläge für mögliche Strukturen des HP- Cu_3N , die alle geforderten Eigenschaften erfüllen, besitzen Koordinationspolyeder, die chemisch nicht eingängig sind. Eine geringe Stickstoff-Anreicherung, die aufgrund des experimentell dedektierten elementaren Kupfers in Erwägung gezogen wird, ist ebenfalls vorteilhaft und kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Somit ist die Kupfer-Teilstruktur des HP- Cu_3N aufgeklärt, aber die Verteilung des Stickstoffs bleibt ein Ziel weiterer Untersuchungen.

4 Synthese, Charakterisierung und Hochdruckverhalten von binären Eisennitriden

4.1 Einleitung

Binäre Eisennitride wurden in der Mitte des 19-ten Jahrhunderts entdeckt [88, 89] und werden seitdem aufgrund ihrer widerstandsfähigen Eigenschaften (erhöhtes Verschleiß-, Festigkeits- und Korrosionsverhalten) und ihrem möglichen Potential als attraktive magnetische Aufzeichnungsmaterialien intensiv untersucht [4, 5]. Desweiteren sind die Nitride, obwohl sie thermodynamisch in einer Atmosphäre, die Sauerstoff enthält, nicht begünstigt sind, in der Erdkruste in der Nähe von Vulkankratern (Ätna und Vesuv) vereinzelt zu finden (Fe_5N_2 , eine Phase des $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ Homogenitätsbereiches die Silvestrit oder Siderazot [8] genannt wird), da hier die Sauerstoffzufuhr zur Bildung von Eisenoxiden limitiert ist. Roaldit $\gamma'\text{-(Fe,Ni)}_4\text{N}$ [9] ist in Eisen-Meteoriten (Jerslev und Youndegin) als späte Ausscheidung in Kamacit ($\alpha\text{-(Fe, Ni)}$) zu finden und bildet dort flache Plättchen aus. Durch die Abwesenheit von Stickstoff in den tieferen Erdschichten wurde spekuliert, ob Eisennitride mögliche Bestandteile des Erdkerns sind, was tatsächlich eine bessere Beschreibung der elastischen Eigenschaften des Erdkerns ermöglicht [17].

Das binäre System Fe–N (Abbildung 4.1) enthält einige Phasen, die eine hohe Relevanz für die Eisen- und Stahlhärtung haben. Ferromagnetisches $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ wird in Stickstoff-Atmosphäre aus Eisen gebildet. Es weist einen schmalen Homogenitätsbereich auf und ist nur bei Temperaturen unterhalb von 753 K stabil. Es kristallisiert im inversen Perowskit-Strukturtyp, in dem die Eisen-Atome eine kubisch dichte Packung (*kdP*) bilden, in der ein Viertel der Oktaederlücken vollständig geordnet durch Stickstoff besetzt sind [92, 93]. In der idealen Struktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ist ein Drittel der Oktaederlücken in einer hexagonal dichten Packung (*hdP*) aus Eisen-Atomen durch Stickstoff besetzt. Die NFe_6 -Oktaeder sind in dieser Anordnung ausschließlich

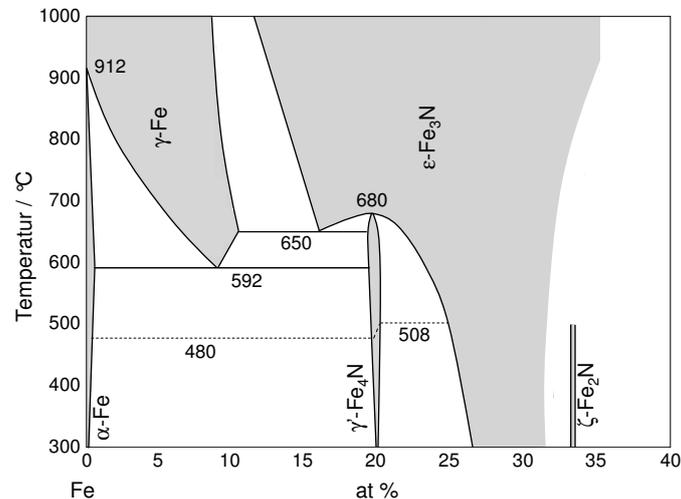


Abbildung 4.1: Phasendiagramm des binären Systems Fe–N nach [90, 91].

über gemeinsame Ecken verknüpft [93]. Jedoch ist bekannt, dass die ϵ -artigen Nitride einen sehr breiten Homogenitätsbereich aufweisen [94, 90], was nur mit einer Fehlordnung möglich ist. Die ζ -Fe₂N Phase zeigt wieder einen schmalen Homogenitätsbereich und kristallisiert in einer inversen Variante des α -PbO₂-Strukturtyps. Die Eisen-Atome bilden das Motiv einer leicht verzerrten *hdP*, in der die Hälfte der Oktaederlücken in jeder Schicht von Stickstoff-Atomen besetzt sind. Die Symmetrie ist orthorhombisch und in jeder Schicht sind die Stickstoff-Atome in zickzack-Ketten parallel zu der orthorhombischen *b*-Achse angeordnet [95, 96]. Das abgebildete Phasendiagramm ist ein Nichtgleichgewichts-Diagramm. Es stellt nicht das Gleichgewicht zwischen Fe und N₂ bei einem gegebenen Druck dar, sondern bei einigen Nichtgleichgewichts-Zuständen, daß heißt die Bildung der genannten Phasen ist durch die Kinetik beeinflusst [97]. Zwei weitere Eisennitride erscheinen nicht in dem Phasendiagramm Fe–N. Das Stickstoff-reichste Material, γ'' -FeN, nimmt einen Zinkblende-Strukturtyp oder einen Natriumchlorid-Strukturtyp (γ''' -FeN) ein und ist bisher nur in dünnen Filmen mittels Abscheidung durch reaktive Zerstäubung synthetisiert worden [98, 99, 100]. α'' -Fe₁₆N₂ wurde zuerst von Jack synthetisiert und kristallisiert in der Raumgruppe *I4/mmm* mit den Zellparametern $a = 5,72 \text{ \AA}$ und $c = 6,29 \text{ \AA}$ [101]. Er berichtet von einer Elementarzelle, die eine $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur von α -Fe ist, welche ungefähr um 10 % in Richtung der *c*-Achse durch

den Einbau von Stickstoff-Atomen ausgedehnt ist. Die magnetischen Eigenschaften von α'' -Fe₁₆N₂ haben große Beachtung gefunden, da erste Messungen eine sehr großes magnetisches Moment oberhalb von $3 \mu_B$ angedeutet haben [102, 103, 104]. Bei Proben, die mit verschiedenen Methoden als dünne Filme oder Pulver synthetisiert wurden konnte dieses große magnetische Moment nicht wieder reproduzierbar gemessen werden [105, 106, 107, 108, 109].

Früher durchgeführte *in-situ* Hochdruck-Röntgenbeugungsmessungen an einer zweiphasigen Probe (bestehend aus γ' -Fe₄N und ϵ -Fe₃N_{1+x}) zeigen, dass für γ' -Fe₄N nahe 30 GPa keine Röntgenintensitäten mehr zu detektieren sind [17]. Die Autoren interpretierten diese Beobachtung als Phasenumwandlung. Jedoch bemerkten sie, dass eine Umwandlung zu einer ϵ -artigen Kristallstruktur nicht ersichtlich wäre, da die Reflexe von der zweiten ursprünglichen Phase überdeckt werden. Eine *in-situ* XRMCD-Studie (X-ray magnetic circular dichroism) an γ' -Fe₄N bis zu 11 GPa [110] und zwei *in-situ* Untersuchungen mit Mößbauer-Spektroskopie [111, 112] bis zu 12 GPa zeigen alle eine druckinduzierte Demagnetisierung, welche auch auf eine Phasenumwandlung hinweisen könnte. Andererseits werden keine strukturellen Veränderungen bei energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimenten bis zu 8 GPa beobachtet [110].

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Synthese und Charakterisierung von Eisennitriden

Die Synthese der Eisennitride erfolgt in der Strömungsapparatur durch Nitridierung von feinteiligem Eisenpulver in einem Korundschiff bei ausgewählten Temperaturen und Synthesedauern in einer Gasatmosphäre aus reinem Ammoniak oder ausgewählten Ammoniak/Wasserstoff-Gasmischungen. Wasserstoff wird als zweites Synthesegas neben Ammoniak für die Synthese von γ' -Fe₄N und ϵ -Fe₃N_{1+x} mit $x < 0,39$ benötigt, um die Nitrierkennzahl ($K_N = p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2}$) zu verringern. Die Nitrierkennzahl kennzeichnet das Nitridierpotential der Ofen-Atmosphäre bei der Synthese der Eisennitride [113]. Abbildung 4.2 zeigt das Lehrer-Diagramm [114] mit den Grenzen der Eisennitrid-Phasen und Isokonzentrationslinien für die ϵ -Eisennitride [115].

Röntgenographisch phasenreines γ' -Fe₄N wird aus feinteiligem Eisen-Pulver in einer Gasmischung aus Ammoniak und Wasserstoff (30 sccm/30 sccm) bei 490 °C und einer Synthesedauer ab 24 h synthetisiert. Abbildung 4.3 zeigt das Röntgen-

Pulverdiffraktogramm von γ' -Fe₄N. Lehrer [114] synthetisierte phasenreines γ' -Fe₄N bei 480 °C mit Ammoniak-Gehalten des einströmenden Gasgemisches zwischen 24,2 und 49,9 %.

Wird bei der Synthese eines ϵ -typischen Eisennitrids nur Ammoniak als Synthesegas eingesetzt, bildet sich ein Stickstoff-reiches Eisennitrid (ϵ -Fe₃N_{1,39}) bei 550 °C und einer Synthesedauer von 6 h. Abbildung 4.4 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ϵ -Fe₃N_{1,39}. Röntgenographisch phasenreines ϵ -Fe₃N_{1,05} wird aus feinteiligen Eisen-Pulver in einer Gasmischung aus Ammoniak und Wasserstoff (245 sccm/55 sccm) bei 550 °C und einer Synthesedauer von 6 h synthetisiert. Wird bei der Synthese dieser ϵ -Phase auch mit einem Gesamtgasstrom (Ammoniak und Wasserstoff) von 60 sccm gearbeitet, ist es nicht möglich, eine phasenreine Probe dieser Zusammensetzung zu synthetisieren. Als zweite Phase ist immer auch γ' -Fe₄N röntgenographisch nachzuweisen. Der Grund hierfür liegt vermutlich in Gaszersetzungsreaktionen von Ammoniak, die durch den eher langsamen Gasstrom verursacht werden. Dies kann zuverlässig durch eine deutliche Erhöhung des Gesamtgasstromes um den Faktor 5 auf 300 sccm verhindert werden. Abbildung 4.5 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ϵ -Fe₃N_{1,05}.

Röntgenographisch phasenreines ζ -Fe₂N wird aus feinteiligem Eisen-Pulver in reinem Ammoniak (60 sccm) bei 435 °C und einer Synthesedauer ab 24 h mit einer Abkühlrate von 50 °C nach [93] synthetisiert. Abbildung 4.6 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ζ -Fe₂N. Die Diffraktogramme der Proben sind mit berechneten Diagrammen mit Daten aus [93] für γ' -Fe₄N, [116] für ϵ -Fe₃N_{1,05}, [116] für ϵ -Fe₃N_{1,39} und [96] für ζ -Fe₂N unterlegt.

Die Zusammensetzung der Eisennitride berechnet sich aus der chemischen Analyse zu ϵ -Fe₃N_{1,05±3}O_{0,017±1} [$w(\text{O}) = 0,148±0,007$ %, $w(\text{N}) = 7,96±0,30$ %], ϵ -Fe₃N_{1,39±1} [$w(\text{N}) = 10,72±0,03$ %, $w(\text{O}) < \text{NWG}: 0,25$ %], ζ -Fe₂N_{0,986±6}O_{0,0252±8} [$w(\text{O}) = 0,32±0,01$ %, $w(\text{N}) = 10,97±0,07$ %] und γ' -Fe₄N_{0,995±5} [$w(\text{N}) = 5,87±0,03$ %, $w(\text{O}) < \text{NWG}: 0,25$ %]. Alle angegebenen Werte sind Mittelwerte von drei voneinander unabhängig durchgeführten Messungen. Wasserstoff ist in allen Proben unterhalb der Nachweisgrenze ($w(\text{H}) \leq 0,008$ %) vorhanden.

Die TG-Messungen werden im Temperaturbereich von 25 °C ≤ T ≤ 850 °C durchgeführt und zeigen die metastabile Natur der Eisennitrid-Phasen. Bei einer Heizrate von 10 Kmin⁻¹ in Argonatmosphäre beginnt die Zersetzung von γ' -Fe₄N bei 550 °C (Abbildung 4.7). Die Zersetzung in Eisen-Pulver ist bei ungefähr 730 °C mit einem Gewichtsverlust von 5,74 % abgeschlossen, was einer Zusammensetzung von γ' -Fe₄N_{0,97} entspricht; der theoretische Gewichtsverlust beträgt bei der Zerset-

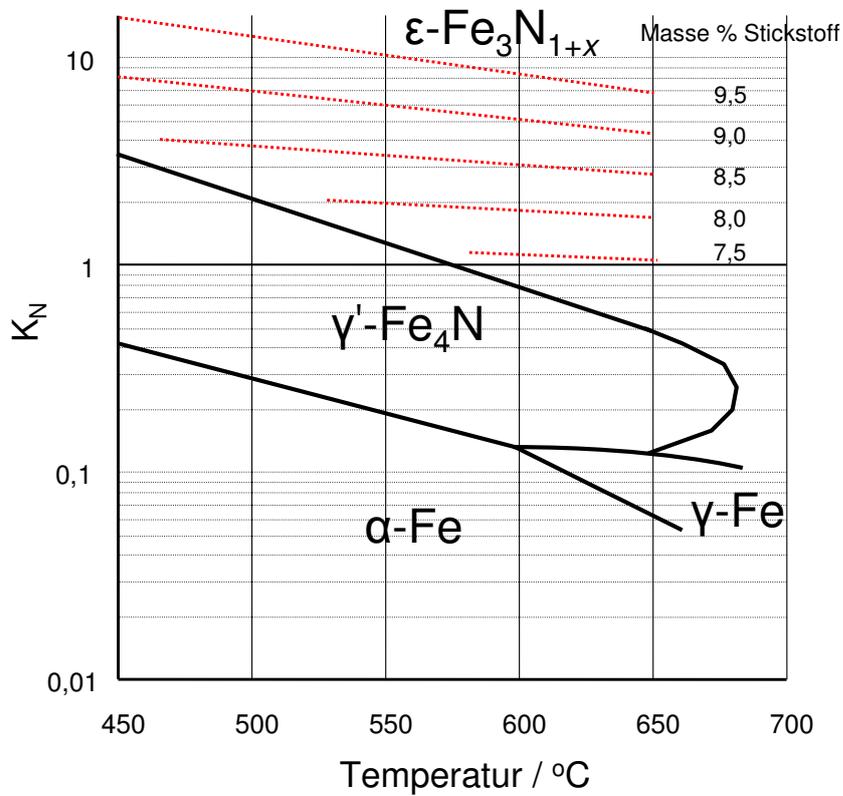


Abbildung 4.2: Lehrer-Diagramm [114] (schematische Darstellung) mit Grenzen der Eisennitrid-Phasen und Isokonzentrationslinien für die ϵ -Eisennitride (rot gepunktete Linien) [115].

Tabelle 4.1: Übersicht der synthetisierten Eisennitride mit Zusammensetzung und Synthese-Bedingungen.

Synthetisierte Eisennitride	Zusammensetzung berechnet aus chemischer Analyse	Synthese-Bedingungen
γ' -Fe ₄ N	γ' -Fe ₄ N _{0,995±5}	H ₂ : 30 sccm, NH ₃ : 30 sccm, 490 °C, ab 24 h
ϵ -Fe ₃ N _{1+x}	ϵ -Fe ₃ N _{1,05±3} O _{0,017±1}	H ₂ : 55 sccm, NH ₃ : 245 sccm, 550 °C, 6 h
ϵ -Fe ₃ N _{1+x}	ϵ -Fe ₃ N _{1,39±1}	NH ₃ : 60 sccm, 550 °C, 6 h
ζ -Fe ₂ N	ζ -Fe ₂ N _{0,986±6} O _{0,0252±8}	NH ₃ : 60 sccm, 435 °C, ab 24 h

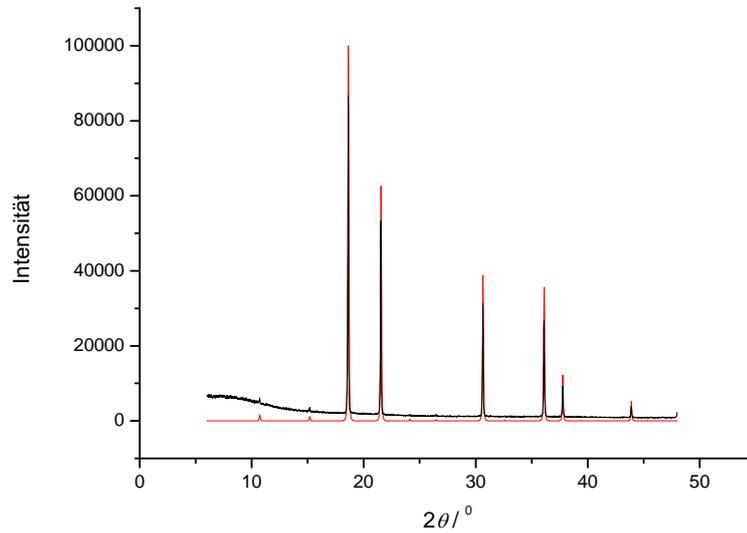


Abbildung 4.3: Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) von γ' -Fe₄N (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [93].

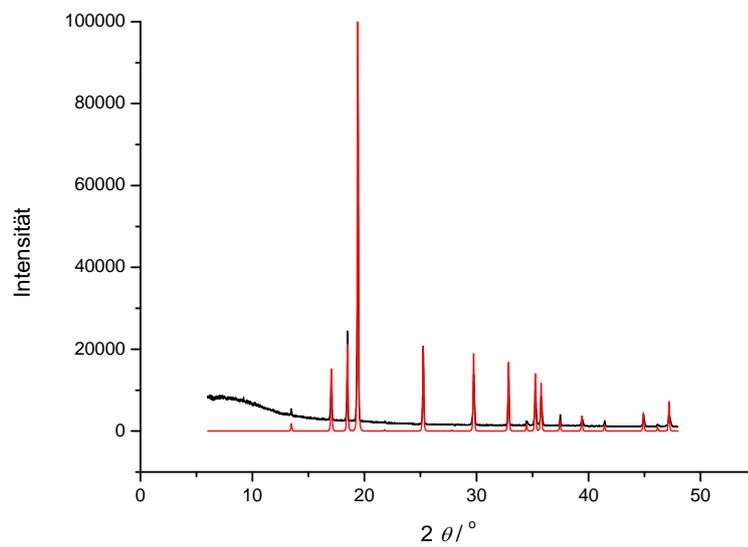


Abbildung 4.4: Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) von ϵ -Fe₃N_{1.39} (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [116].

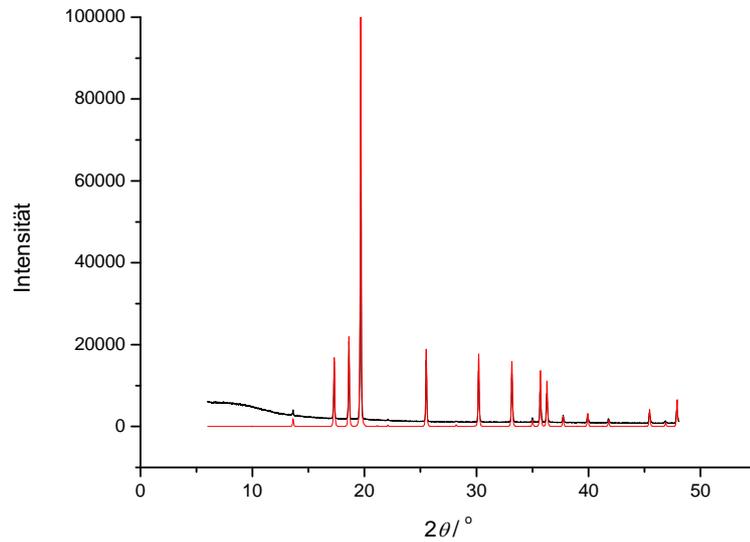


Abbildung 4.5: Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1.05}$ (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [116].

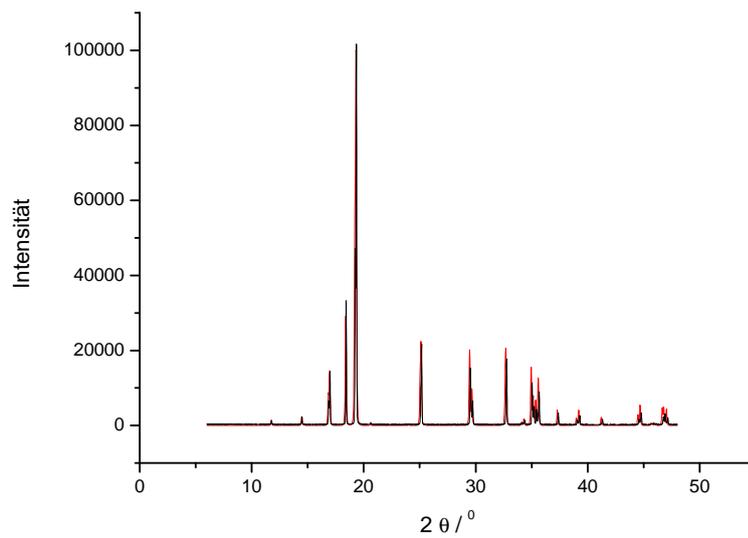


Abbildung 4.6: Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [96].

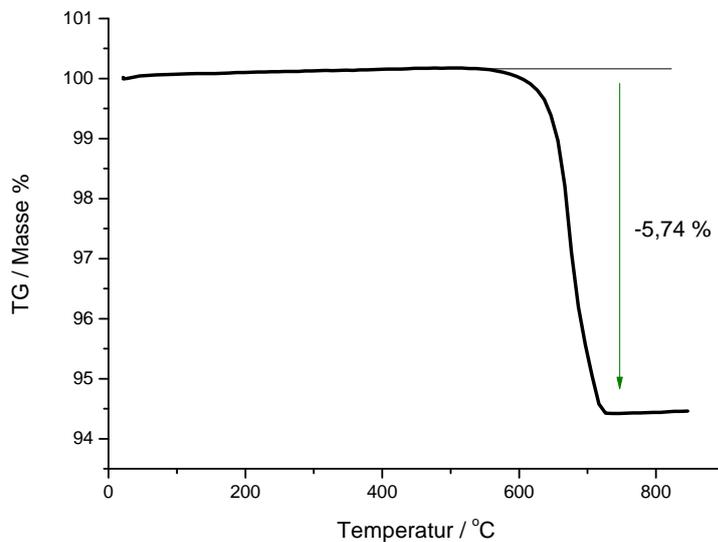


Abbildung 4.7: TG-Messung für γ' -Fe₄N: Die TG-Kurve ist bei einer Heizrate von 10 Kmin⁻¹ in Argonatmosphäre gemessen worden. Es ist eine Auftriebskorrektur mithilfe einer Leermessung durchgeführt worden.

zung von γ' -Fe₄N 5,90 %. Abbildung A.1 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm nach der TG. Die Zersetzung einer Stickstoff-reichen Probe ϵ -Fe₃N_{1,39} aus dem weiten Homogenitätsbereich der ϵ -Eisennitride, die hier stellvertretend gemessen worden ist, verläuft in zwei Stufen (Abbildung 4.8). Die ϵ -typische Probe zersetzt sich ab ungefähr 440 °C mit einem Gewichtsverlust von 4,39 % zu γ' -Fe₄N. Die zweite Stufe der Zersetzung zu Eisen-Pulver beginnt bei etwa 630 °C mit einem Gewichtsverlust von 5,41 %, was einer Zusammensetzung von γ' -Fe₄N_{0,92} entspricht und ist bei 750 °C abgeschlossen. Der gesamte Gewichtsverlust beträgt 9,8 % und entspricht einer Zusammensetzung von ϵ -Fe₃N_{1,27}. Abbildung A.2 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm nach der TG. Die Zersetzung von ζ -Fe₂N verläuft in zwei Stufen (Abbildung 4.9). ζ -Fe₂N zersetzt sich ab ungefähr 440 °C mit einem Gewichtsverlust von 5,74 % zu γ' -Fe₄N. Die zweite Stufe der Zersetzung zu Eisen-Pulver beginnt bei etwa 630 °C mit einem Gewichtsverlust von 5,27 %, was einer Zusammensetzung von γ' -Fe₄N_{0,89} entspricht und ist bei 730 °C abgeschlossen. Der gesamte Gewichtsverlust beträgt 11,01 %, was einer Zusammensetzung von ζ -Fe₂N_{0,99} entspricht und der berechnete theoretische Gewichtsverlust bei der Zersetzung von ζ -Fe₂N beträgt 11,14 %. Abbildung A.3 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm nach der TG.

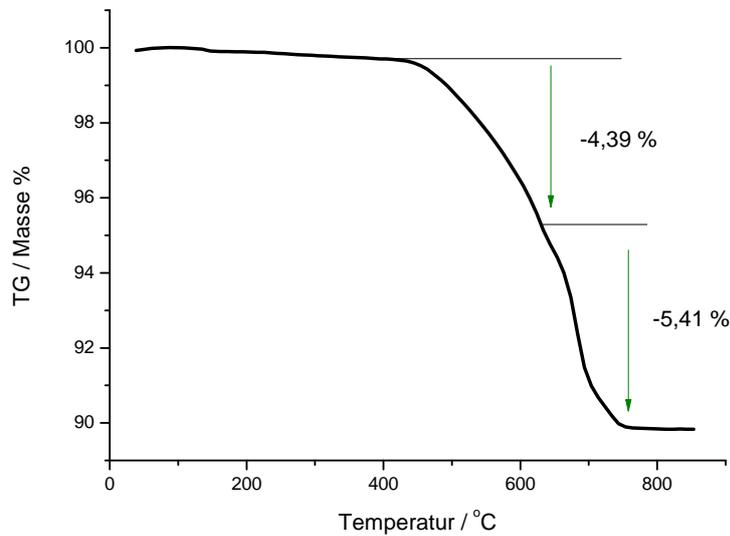


Abbildung 4.8: TG-Messung für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,39}$: Die TG-Kurve ist bei einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} in Argonatmosphäre gemessen worden. Es ist eine Auftriebskorrektur mithilfe einer Leermessung durchgeführt worden. Die in zwei Stufen verlaufende Zersetzung von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,39}$ über $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ zu reinem Eisen-Pulver ist mit grünen Pfeilen markiert.

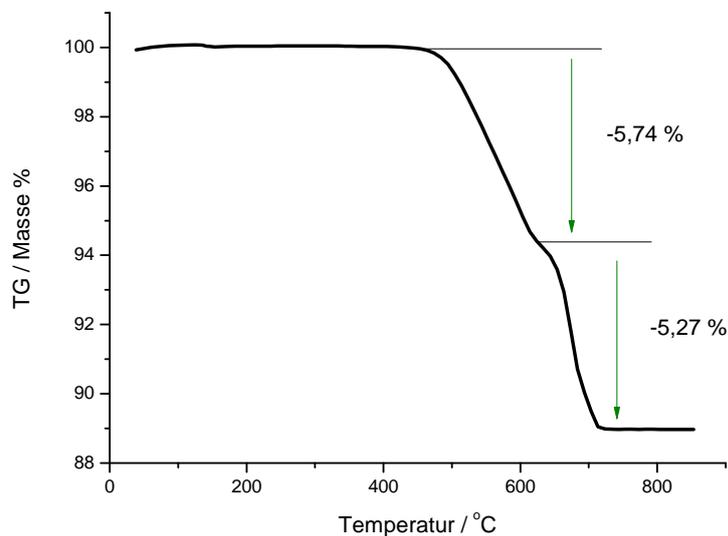


Abbildung 4.9: TG-Messung für $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$: Die TG-Kurve ist bei einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} in Argonatmosphäre gemessen worden. Es ist eine Auftriebskorrektur mithilfe einer Leermessung durchgeführt worden. Die in zwei Stufen verlaufende Zersetzung von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ über $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ zu reinem Eisen-Pulver ist mit grünen Pfeilen markiert.

4.2.2 *In-situ* Röntgenbeugung von ϵ -Fe₃N mit Synchrotronstrahlung unter Druck in einer Diamantstempelzelle

In-situ Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung werden bei Zimmertemperatur an einer einphasigen Probe mit der analytischen Zusammensetzung ϵ -Fe₃N_{1,05±3}O_{0,017±1} in einer Diamantstempelzelle durchgeführt und führen zu der in Abbildung 4.10 gezeigten Druck–Volumen-Abhängigkeit. Die Daten stammen aus zwei Messungen; eine davon mit größeren Druckinkrementen bis zu einem maximalen Druck von 33 GPa. Die Daten ergeben keine Anzeichen für eine strukturelle Phasenumwandlung. Die Anpassung der Murnaghan-Zustandsgleichung an die experimentellen Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ist limitiert bis zu einem Druck von 10 GPa, da die Verfestigung des Druckmediums (Methanol:Ethanol 4:1) bei höheren Drücken diskontinuierliche Veränderungen der Daten zeigt, die auftretenden Scherkräften und/oder Spannungseffekten zu zuschreiben ist. Der Kompressionsmodul wird zu $B_0 = 172(4)$ GPa ($B'_0 = 5, 7$; fixiert. Dieser Wert stammt aus der Verfeinerung und wurde dann fixiert) bestimmt. Da B_0 und B'_0 stark bei der Verfeinerung korrelieren, werden die Ergebnisse gegenüber denen mit der freien Verfeinerung von B'_0 ($B_0 = 177(8)$ GPa, $B'_0 = 5(2)$) bevorzugt und ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem Kompressionsmodul $B_0 = 220$ GPa aus quantenchemischen Berechnungen (Tabelle 4.6). Die aus beiden Parameter-Sätzen berechneten Druck–Volumen-Daten sind virtuell identisch. Eine vorhergehende Untersuchung der Kompressibilität mit einer vergleichbaren Technik ergibt Werte für den Kompressionsmodul von $B_0 = 168(10)$ GPa ($B'_0 = 5, 7(1, 5)$) [17]. Diese Probe ϵ -Fe₃N_{1,3} enthielt signifikante Anteile von γ' -Fe₄N [17]. Dies führte sowohl bei der Verfeinerung der Zellparameter als auch bei der Bestimmung der Zusammensetzung zu Ungenauigkeiten. Dennoch sind die Resultate mit den in dieser Arbeit bestimmten Daten innerhalb der experimentellen Fehler identisch. Das Nulldruck–Volumen wird durch eine *ex-situ* Röntgenbeugung am Pulver mit LaB₆ als internen Standard zu $V_0 = 83,73(7)$ Å³ bestimmt und ist ähnlich zu einem berichteten Wert für das Zellvolumen von $V = 84,47$ Å³ für eine vergleichbare Zusammensetzung von ϵ -Fe₃N_{1,10} [116]. Zum Vergleich wird der Kompressionsmodul der hexagonalen Hochdruck-Phase ϵ -Fe zu $B_0 = 165(4)$ GPa ($B'_0 = 5, 33(9)$, $V_0 = 6,73(1)$ cm³/mol) für Drücke bis zu 300 GPa bestimmt [117].

Abbildung 4.11 zeigt das c/a -Verhältnis der hexagonalen Elementarzelle als Funktion des Drucks. Wie schon früher beobachtet wurde [17], weicht das c/a -

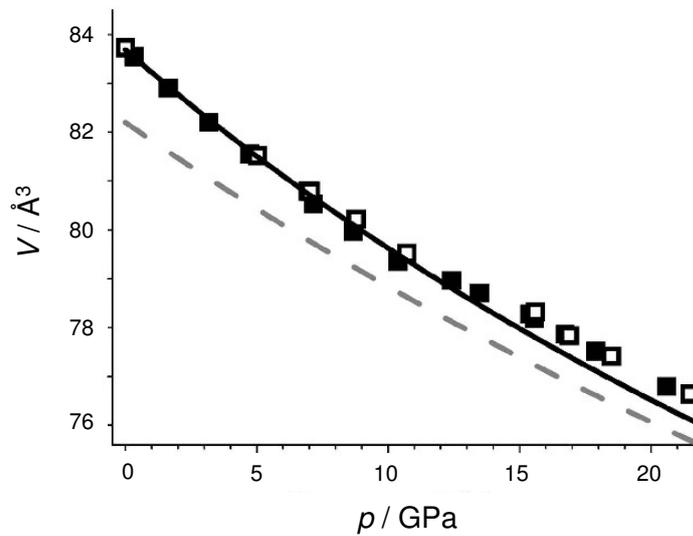


Abbildung 4.10: Druck-Volumen-Daten von ϵ -Fe₃N. Die durchgehende Kurve zeigt das Ergebnis einer Anpassung der Murnaghan-Zustandsgleichung an die experimentellen Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis 10 GPa. Offene und geschlossene Symbole repräsentieren voneinander unabhängige Messungen. Die graue, gestrichelte Kurve zeigt das Ergebnis der dichtefunktional-theoretischen Berechnungen [118].

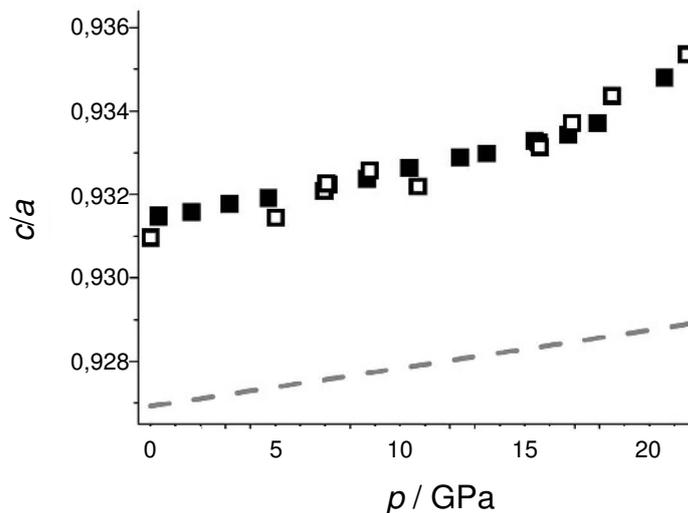


Abbildung 4.11: c/a Verhältnis der hexagonalen Zellparameter von ϵ -Fe₃N als Funktion des Drucks. Offene und gefüllte Symbole repräsentieren voneinander unabhängige Messungen. Die graue, gestrichelte Kurve zeigt das Ergebnis der Dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen [118].

Verhältnis zu niedrigeren Werten verglichen mit dem hypothetischen Wert für eine hexagonal dichte Packung von Eisen bei Normaldruck ab $(0,943 = 1,633/\sqrt{3})$. Bei Zunahme des Drucks, vergrößert sich das c/a -Verhältnis in Richtung des idealen Wertes. Eine mögliche Änderung der Steigung des c/a -Verhältnisses um 15 GPa wird Teil weiterer Untersuchungen sein. Die hexagonale Hochdruck-Phase von elementarem Eisen (ϵ -Fe) zeigt auch eine Abweichung vom idealen Wert ($c/a = 1,603$), wobei aber das Verhältnis bei Druckzunahme abnimmt [117].

ϵ -Fe wird generell als die relevanteste Phase für die Zusammensetzung des inneren Erdkerns betrachtet. Die Geschwindigkeit der Schallwellen in der ϵ -Phase bei hohen Drücken sind von besonderem Interesse, da seismologische Untersuchungen zeigen, dass sich die Schallgeschwindigkeiten im inneren des Erdkerns anisotrop verhalten [119, 120]. Die Kompressions- und Scheer-Geschwindigkeiten (v_p und v_s) von Eisen wurden von Experimenten bis zu 153 GPa auf Druckbedingungen des inneren Erdkerns extrapoliert und mit den Schockwellen-Kurven verglichen und ergeben Werte, die geringfügig höher sind, als die des vorläufigen Referenzmodell der Erde (PREM) [121]. Neuere Untersuchungen zeigen, dass die beobachtete Anisotropie des Erdkerns mit signifikanten Anteilen von ϵ -Fe₃N mit einer geringeren Vorzugsorientierung verglichen mit ϵ -Fe zustande kommen kann [17]. Wie in Abbildung 4.11 gezeigt wird, ist das Verhältnis aus quantentheoretischen Berechnungen in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Offenbar scheint Stickstoff die kristallographische c -Richtung deutlich mehr zu stärken, als die a -Ebene verglichen mit reinem Eisen (ϵ -Fe).

4.2.3 *In-situ* Röntgenbeugung von γ' -Fe₄N mit Synchrotronstrahlung unter Druck in einer Diamantstempelzelle

In-situ Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung werden bei Zimmertemperatur an einer einphasigen Probe mit der analytischen Zusammensetzung γ' -Fe₄N_{0,995±5} in einer Diamantstempelzelle durchgeführt und führen zu der in Abbildung 4.12 gezeigten Druck–Volumen-Abhängigkeit. Die Anpassung der Murnaghan-Zustandsgleichung [40] an die experimentellen Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu einem Druck von 33,6 GPa ergibt Werte für den Kompressionsmodul von $B_0 = 155,8(6)$ GPa mit $B'_0 = 4,23(6)$ und $V_0 = 54,798 \text{ \AA}^3$, die etwas kleiner sind als die Werte für das untersuchte ϵ -Fe₃N_{1+x} ($x = 0,05$) mit $B_0 = 172(4)$ GPa ($B'_0 = 5,7$; fixiert) [118]. In Abbildung 4.13 sind die Diffrakto-

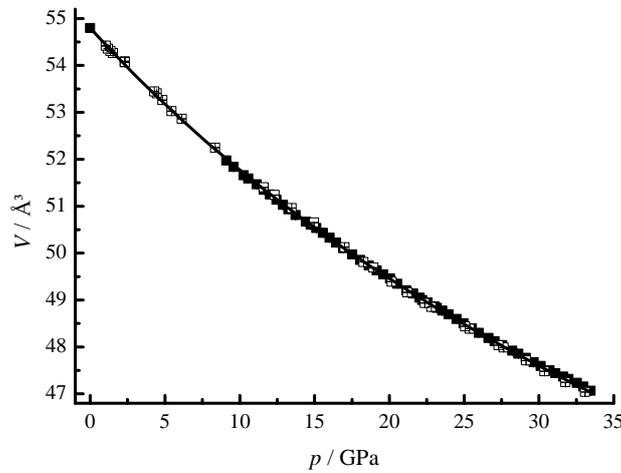


Abbildung 4.12: Druck–Volumen-Daten von γ' -Fe₄N. Die schwarze durchgezogene Kurve zeigt das Ergebnis einer Anpassung der Murnaghan-Zustandsgleichung an die experimentellen Daten (schwarze Quadrate: steigende Drücke, weiße Quadrate: fallende Drücke) mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

gramme bei verschiedenen Drücken in einem Wasserfalldiagramm dargestellt. Bei Drücken oberhalb von 17 GPa zeigen sich drei breite und schwache Zusatzlinien um die (111) und (200) Reflexe des γ' -Fe₄N, wobei sich der intensivste Reflex von γ' -Fe₄N mit einem Zusatz-Reflex überlagert. Mit steigenden Drücken bis zu 33,6 GPa werden diese neuen Reflexe intensiver, dennoch bleiben die Reflexe des γ' -Fe₄N intensiv, schmal und dominierend. Die Abbildung 4.15 zeigt ein Diffraktogramm bei dem maximalen Druck von 33,6 GPa in dem gepunkteten, inhomogenen Teil des Pulvers in der Diamantstempelzelle innerhalb der Metaldichtung (Abbildung 4.14). Das Diffraktogramm in dem inhomogenen, gepunkteten Bereich weist etwas intensivere Zusatzlinien auf und zeigt vermutlich die beginnende Keimbildung der ϵ -Phase. Nach Ablassen des Drucks bleiben diese neugebildeten Reflexe unverändert. Die Zusatzlinien können durch eine beginnende druckinduzierte Phasenumwandlung zu einer ϵ -artigen Eisennitrid-Phase bei 17 GPa sinnvoll erklärt werden, welche durch dichtefunktional-theoretische Berechnungen [122] vorhergesagt wurde und bei Zimmertemperatur kinetisch gehindert zu sein scheint. Die Verfeinerung der Zellparameter der neugebildeten ϵ -artigen Eisennitrid-Phase nach Ablassen des Druckes (1 GPa) führt zu $a = 4,605(5) \text{ \AA}$, $c = 4,381(5) \text{ \AA}$ verglichen mit $a = 4,7160 \text{ \AA}$, $c = 4,3859 \text{ \AA}$ für ϵ -Fe₃N_{1,10} [116]. Dies gilt natürlich unter der Einschränkung, dass insgesamt nur drei Reflexe, die auch noch sehr breit sind, wenig Information darstellen.

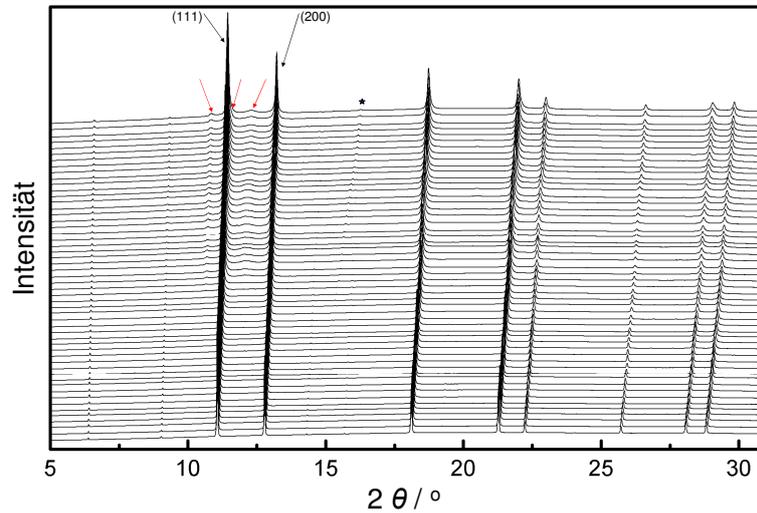


Abbildung 4.13: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von γ' -Fe₄N aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,425 \text{ \AA}$) bei verschiedenen Drücken in einer Diamantstempelzelle mit Helium als druckübertragendes Medium bei Drücken von 0,57 GPa (unten) bis zu 33,6 GPa (oben). Die intensivsten Reflexe von γ' -Fe₄N sind mit schwarzen Pfeilen markiert und die Zusatz-Reflexe von der ϵ -artigen Eisennitrid-Phase mit roten Pfeilen. Der intensivste Reflex des Druckmediums ist mit einem blauen Stern markiert.



Abbildung 4.14: Ausschnitt aus der Metaldichtung der Diamantstempelzelle bei 33,6 GPa mit dem inhomogenen, gepunkteten Bereich der Probe.

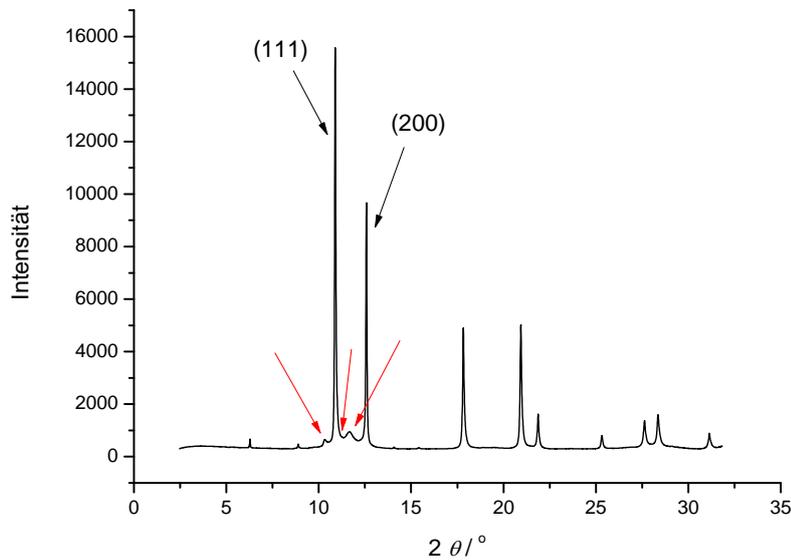


Abbildung 4.15: Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm ist bei 33,6 GPa im inhomogenen, schwarz gepunkteten Teil des Pulvers in der Metaldichtung aufgenommen (Abbildung 4.14). Die intensivsten Reflexe von γ' -Fe₄N - (111) und (200) - sind im Diffraktogramm markiert. Die drei neuen, breiten und wenig intensiven Reflexe sind mit roten Pfeilen markiert.

4.2.4 *In-situ* Röntgenbeugung von ζ -Fe₂N mit Synchrotronstrahlung unter Druck in einer Diamantstempelzelle

In-situ Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung werden bei Zimmertemperatur an einer einphasigen Probe mit der analytischen Zusammensetzung ζ -Fe₂N_{0,986±6}O_{0,0252±8} in einer Diamantstempelzelle durchgeführt und führen zu der in Abbildung 4.16 gezeigten Druck–Volumen-Abhängigkeit. Die Anpassung der Murnaghan-Zustandsgleichung [40] an die experimentellen Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu einem Druck von 25 GPa ergibt Werte für den Kompressionsmodul von $B_0 = 162,1(8)$ GPa mit $B'_0 = 5,24(8)$, die sehr nah bei den Werten für das untersuchte ϵ -Fe₃N_{1+x} ($x = 0,08$) mit $B_0 = 172(4)$ GPa ($B'_0 = 5,7$; fixiert) und das γ' -Fe₄N_{0,995±5} mit $B_0 = 155,8(6)$ GPa ($B'_0 = 4,23(6)$) liegen [118]. Die korrespondierende Kurve der Druck–Volumen-Daten aus den Bandstrukturberechnungen und der berechnete Kompressionsmodul von ζ -Fe₂N [$B_0 = 220(4)$ GPa, $B'_0 = 4,4(1)$, $V_0 = 112,8(1)$] sind in akzeptabler Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abbildung 4.16). Die anisotrope Kompressi-

on der verschiedenen kristallographischen Richtungen der orthorhombischen Elementarzelle ist in Abbildung 4.17 gezeigt. Obwohl die Röntgenbeugungs-Diagramme der Eisennitride mit ζ - und ϵ -artiger Ordnung sehr ähnlich sind (Abbildung 4.27 zeigt zum Vergleich die Röntgenbeugungs-Diagramme von ζ -Fe₂N und ϵ -Fe₃N_{1,5} bei Umgebungsdruck), ist die Unterscheidung der beiden Phasen in den *in-situ* Hochdruck-Röntgenbeugungsexperimenten eindeutig möglich. In Abbildung 4.18 sind ausgewählte Diffraktogramme bei verschiedenen Drücken in einem Wasserfalldiagramm dargestellt. Die Diffraktogramme von ζ -Fe₂N zeigen, aufgrund der orthorhombischen Verzerrung der hexagonal dichten Packung von Eisen, einige Reflexaufspaltungen im Vergleich zu der ϵ -Phase. Bedingt durch die Verbreiterung der Reflexe bei steigenden Drücken verschwinden diese Aufspaltungen. Die betreffenden Reflexe weisen jedoch Schultern oder eine vergrößerte Halbwertsbreite der Reflexe auf und sind in einem vergrößerten Ausschnitt des Wasserfalldiagramms in Abbildung 4.19 dargestellt. Zusätzlich sind zwei schwache Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln (etwa 7° und 9°) in allen Diffraktogrammen bis zu den höchsten Drücken vorhanden Abbildung 4.19 und zeigen den Erhalt der ζ -Phase, während ein schwacher Reflex der ϵ -Phase, der bei einem anderen Beugungswinkel (etwa 8°) sichtbar sein müßte, nicht vorhanden ist. Die *in-situ* Hochdruck Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung in einer Diamantstempelzelle bei Umgebungstemperatur zeigt eindeutig, dass ζ -Fe₂N bis zu Drücken von 25 GPa stabil bleibt und keine Phasenumwandlung bei Zimmertemperatur zeigt.

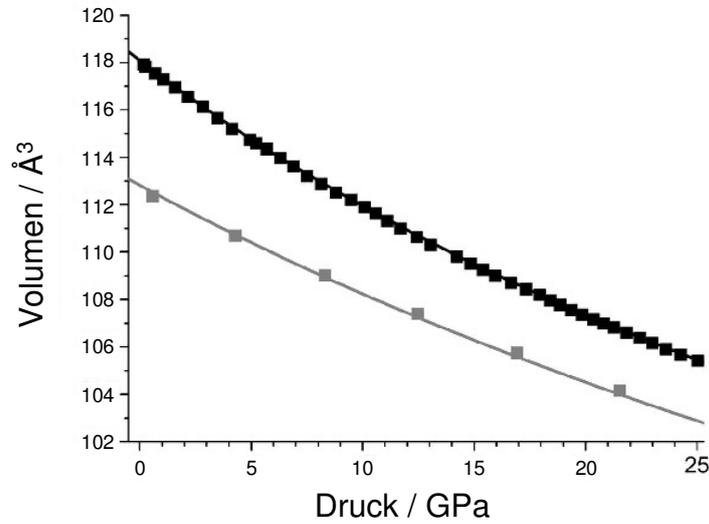


Abbildung 4.16: Druck–Volumen-Daten von ζ -Fe₂N. Die schwarze durchgezogene Kurve zeigt das Ergebnis einer Anpassung der Murnaghan-Zustandsgleichung an die experimentellen Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die korrespondierende Kurve der Daten aus den Bandstrukturechnungen (graue Quadrate) ist in grau dargestellt.

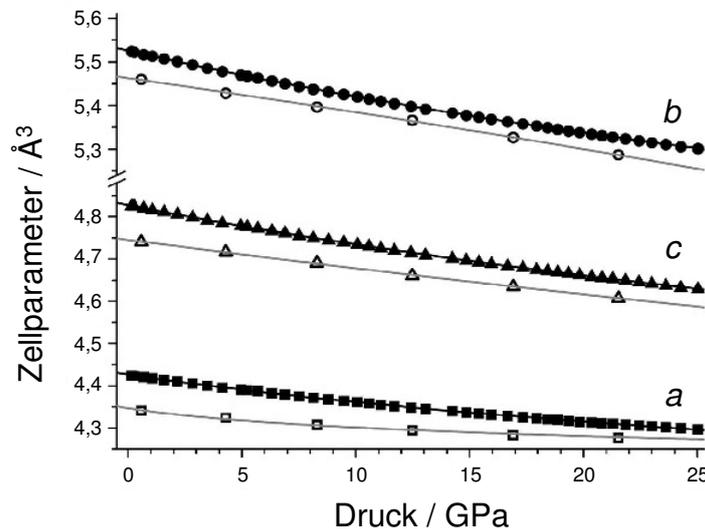


Abbildung 4.17: Druckabhängigkeit der Zellparameter der orthorhombischen Elementarzelle von ζ -Fe₂N. Die offenen Symbole zeigen das Ergebnis der Bandstrukturechnungen, die ausgefüllten Symbole zeigen die experimentellen Daten. Die durchgezogenen Kurven zeigen die Anpassungen der Murnaghan-Zustandsgleichung an die Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

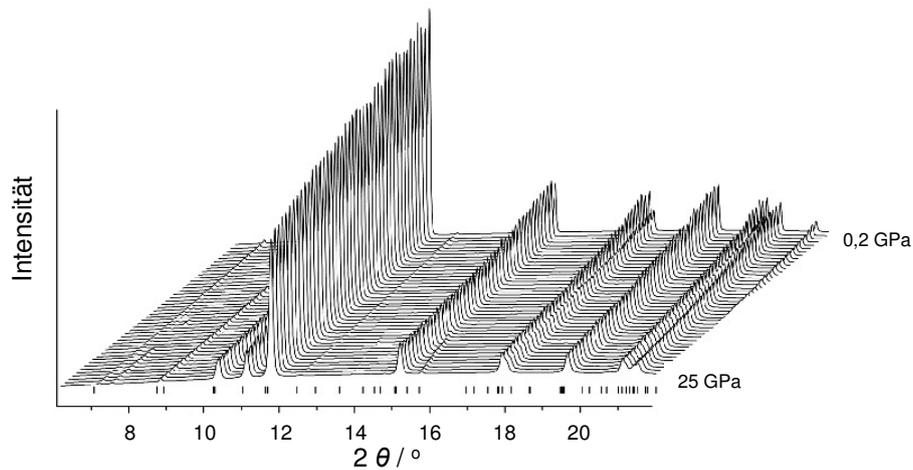


Abbildung 4.18: Röntgenpulverdiffraktogramme von ζ -Fe₂N aufgenommen mit Synchrotronstrahlung (0,431 Å) bei verschiedenen Drücken in einer Diamantstempelzelle. Die Überstrukturreflexe bei kleinen Winkeln und die Aufspaltung der Reflexe bei 18° zeigt den Erhalt der ζ -typischen Ordnung bis zu Drücken von 25 GPa.

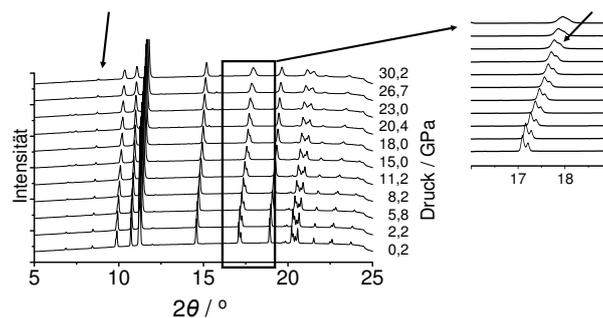


Abbildung 4.19: Ausschnitt aus dem Wasserfalldiagramm der Röntgenpulverdiffraktogramme von ζ -Fe₂N zur Verdeutlichung des Erhalts der ζ -typischen Ordnung bis zu Drücken von 25 GPa (Überstrukturreflexe bei kleinen Winkeln und die Aufspaltung der Reflexe bei 18°).

4.2.5 Hochdruck-Hochtemperatur Einkristallzucht von ϵ -Fe₃N

Bei Hochdruck-Hochtemperatur Versuchen in einer Vielstempel-Pressen bei $p = 15(2)$ GPa und $T = 1600(200)$ K für eine Dauer von 5 min wird das mikrokristalline ϵ -Fe₃N_{1,05±3}O_{0,017±1} Pulver reproduzierbar in ein kompaktes, gut kristallisiertes Material umgewandelt. Abbildung 4.20 zeigt Makrofotos eines Querschnitts durch das Tiegelmateriale (*h*-BN, dunkelgrau) und das vollkristallin umgewandelte ϵ -Fe₃N_{1,08} (hell metallisch glänzend) und eines Bruchstücks. Dies ist die erste Synthese von massiven binären Eisennitrid-Einkristallen; es wird nur einmal in der Literatur von der Synthese eines stark Nickel haltigen γ' -(Fe,Ni)₄N berichtet [93, 123]. Die Bestimmung der Zellparameter mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie (hexagonal, $a = 4,7241$ Å, $c = 4,3862$ Å verglichen mit $a = 4,7160$ Å, $c = 4,3859$ Å für ϵ -Fe₃N_{1,10} [116]) zeigt, dass sich die Zusammensetzung während der Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung nicht signifikant verändert hat. Früher wurde bei Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulvern von ϵ -Fe₃N_{1+x} ($x = 0, 0,10, 0,22$) eine zunehmende Stickstoff Unordnung bis zu Temperaturen um 700 K beobachtet, während bei den Proben oberhalb von 750 K eine beginnende Zersetzung zu beobachten ist [116, 124]. Bei Betrachtung der thermischen Instabilität der Eisennitride, die zur Zersetzung bei erhöhten Temperaturen führt, ist die Kristallisation von ϵ -Fe₃N bei Erhalt des Stickstoff-Gehaltes als diffusionskontrollierter Prozess zu verstehen, der durch die hohe Temperatur ausgelöst wird. Der extern angelegte hohe Druck hingegen wird benötigt, um einen Stickstoff-Verlust zu verhindern. Kristalline Bruchstücke unterschiedlicher Größe werden aus verschiedenen Hochdruck-Experimenten für die Röntgeneinkristallbeugung ausgewählt. Größere Kristalle weisen bei hohen Beugungswinkeln eine Aufspaltung der Reflexe aufgrund ausgeprägter Mosaizität der Proben auf. Deshalb wird ein sehr kleiner Kristall der Größe von 20 μm ausgewählt. Die Informationen zur Datensammlung und die kristallographischen Eigenschaften sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Kristallstruktur von ϵ -Fe₃N basiert auf dem Motiv einer hexagonal dichten Kugelpackung von Eisen mit Stickstoff in den Oktaederlücken. Die ϵ -Phase weist im Gegensatz zu den binären Nitriden γ' -Fe₄N und ζ -Fe₂N einen sehr breiten Homogenitätsbereich im Sinne von ϵ -Fe₃N_{1±x} auf. Abbildung 4.1 zeigt das allgemein akzeptierte Phasendiagramm Fe–N [90, 91]. Bereits seit den Pionierarbeiten werden verschiedene Raumgruppentypen diskutiert, um die kristallographische Ordnung von Stickstoff in ϵ -Fe₃N innerhalb des Homogenitätsbereichs von ϵ -Fe₃N_{1±x} zu beschreiben [91]. Die Stickstoff-Atome besetzen die Oktaederlücken in dem Motiv einer hexagonal dichten Packung von Eisen und weisen eine Fernordnung auf, die zu einer Vergrößerung



Abbildung 4.20: $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ nach einer HP-HT Synthese. Links: Makrofoto eines Querschnitts durch das Tiegelmaterial ($h\text{-BN}$, dunkelgrau) und das vollkristallin umgewandelte $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (hell metallisch glänzend, Durchmesser der Probe 2,5 mm). Rechts: Makrofoto eines Bruchstücks $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (lange Bildkante 0,3 mm).

der Elementarzelle um $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$, verglichen mit einfachen hdP Elementarzelle, führt. Wie schon früher diskutiert wurde, basieren die Ordnungsmechanismen auf Beschreibungen in den Raumgruppentypen $P6_322$ und $P312$ [116]. Abbildung 4.21 visualisiert die bedeutendsten strukturellen Besonderheiten, die unterhalb diskutiert werden.

Die ideale Kristallstruktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ($\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1\pm x}$ mit $x = 0$) mit einer geordneten Anordnung der Stickstoff-Atome ist mit dem Raumgruppentyp $P6_322$ kompatibel: Alle Stickstoff-Atome besetzen die Wyckoff-Position $2c$ und bilden ein dreidimensionales Netzwerk von ausschließlich über Ecken verknüpften $\text{Fe}_{6/2}\text{N}$ -Oktaedern. Zusätzliche Oktaederlücken innerhalb der hexagonal dichten Packung von Eisen befinden sich auf den Wyckoff-Positionen $2b$ und $2d$, die beide in diesem idealisierten Strukturmodell unbesetzt sind. Eine Besetzung der $2d$ -Lage würde zur Vernüpfung des mit N zentrierten Oktaeders auf der Position $2c$ in Richtung $[001]$ über Fläche verknüpfen, deshalb ist es unwahrscheinlich, dass diese besetzt werden aufgrund kurzer interatomarer Abstände und daraus resultierender Coulombscher Abstoßung, wenn Stickstoff als negativ geladen angesehen wird. Dies gilt auch für Proben mit einem größeren Stickstoff-Gehalt oder für eine Realstruktur, die eine partielle Unordnung von Stickstoff aufweist. Für eine vorliegende Zusammensetzung von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ müssen für zusätzlich besetzte $2b$ -Positionen zwei ähnliche Modelle in Erwägung gezogen werden: Im Raumgruppentyp $P6_322$ führt eine Besetzung der $2b$ -Lage zu zusätzlichen Stäben von flächenverknüpften Oktaedern- NFe_6 entlang $[001]$, die mit den Oktaedern auf der $2c$ -Lage über gemeinsame Kanten vernüpfert sind. Die Besetzung ist bis 50 % ungeordnet möglich, welches die Anzahl der Flächenkontakte begrenzt. Für kleine Werte von x ist eine zufällige Besetzung der Oktaeder, sowohl innerhalb eines Stabes als auch in verschiedenen parallelen Stäben

möglich und deshalb ist eine Beschreibung im Raumgruppentyp $P6_322$ möglich.

Eine geordnete Besetzung von 50 % der kristallographisch äquivalenten Positionen $2b$ in $P6_322$ in einer alternierenden Weise entlang $[001]$ würde durch eine Symmetrierniedrigung zum Raumgruppentyp $P312$ führen, wenn alle parallelen Stäbe in Phase sind. Diese Symmetrierniedrigung zu $P312$ ist für große Werte von x wahrscheinlich, um die Flächverknüpfung der Oktaeder zu vermeiden. Die Situation in $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1\pm x}$ ist jedoch noch komplexer, da für jedes Modell mit der Realstruktur der Besetzungsfaktor der $2c$ -Lage unter 1 in Erwägung gezogen werden muß und eine entsprechend ansteigende partielle Besetzung der zusätzlichen Oktaederlücken.

Die Tabellen 4.2 - 4.4 zeigen die Ergebnisse der Strukturverfeinerung eines recht kleinen Kristalls in guter Qualität in den beiden zu betrachtenden Strukturmodellen. Die Verfeinerungen ergeben für beide Raumgruppentypen eine Realstruktur mit etwa 10 % Leerstellen der Stickstoff-Position, d.a. der Wyckoff-Lage $2c$ in $P6_322$ beziehungsweise der Wyckoff-Lage $1a$ und $1d$ in $P312$.

Eine eindeutige Unterscheidung der Raumgruppentypen $P6_322$ und $P312$ kann durch die Analyse der Reflexionsbedingung $(00l)$ mit $(l = 2n + 1)$ getroffen werden. Jedoch sind die Intensitäten der Reflexe $(00l)$ im Fall von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ nur in der Größenordnung von $3\sigma(I)$. Dies ist der insgesamt geringen Beugungsintensität des kleinen Kristalls und des kleinen Wertes von x in Kombination mit sehr kleinen lokal geordneten Domänen zuzuschreiben. Jedoch ist in Übereinstimmung mit der Landau-Theorie [125] ein Wechsel des Raumgruppentyps innerhalb eines Homogenitätsbereiches nicht möglich. So können die Ergebnisse dieser Untersuchung mit Ergebnissen früherer Untersuchungen und ergänzenden Daten kombiniert werden. Die Messungen von größeren Kristallen, die für die Datensammlung mit Röntgenbeugung nicht geeignet sind, weisen immer signifikante Intensitäten für die Reflexe $(00l)$ mit $l = 2n + 1$ ($n = 0, 1$) auf. Zusätzlich belegt eine frühere Studie bei einer Probe der Zusammensetzung von $\text{Fe}_3\text{N}_{1,22}$ [116] einen schwachen Reflex (001) in Neutronenbeugungsdaten. Eine nähere Betrachtung der Tabelle 4.2 zeigt umgekehrt etwas bessere Gütefaktoren für die Verfeinerung im Strukturmodell im Raumgruppentyp $P6_322$. Die Gütefaktoren sind aufgrund einer besseren Beschreibung der Restelektronendichte in der letzten Differenzelektronenkarte geringer. Der größte Peak in $P312$ entspricht der Position, die in $P6_322$ zufällig besetzt ist, dennoch konvergiert die Besetzung zu Null und zu physikalisch unvernünftigen Auslenkungsparametern bei der Verfeinerung.

Auch eine lokale Ordnung, die kompatibel mit der Symmetrie in $P312$ ist, kann

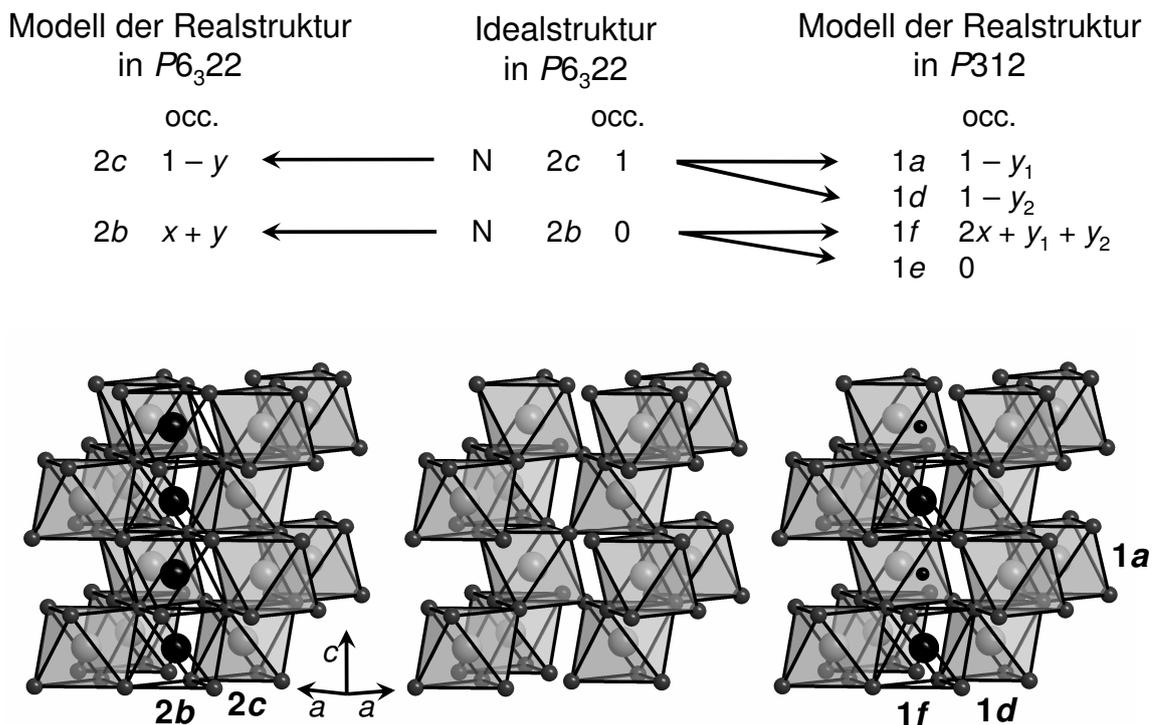


Abbildung 4.21: Vergleich der Idealstruktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ (mitte) im Raumgruppentyp $P6_322$ und den Modellen für die Realstruktur der ϵ -Phase unter Berücksichtigung der Unordnung der Stickstoff-Lage und der Abweichung von der idealen Zusammensetzung. Links: Modell in $P6_322$, eine zusätzliche Besetzung der Lage $2b$ ist durch schwarze Kugeln in offenen Oktaedern gekennzeichnet. Rechts: Modell in $P312$, die Lage $2c$ splittet in die Lagen $1a$ und $1d$ mit einer geringfügig verschiedenen und von 1 abweichenden Besetzung und ist durch schwarze Kugeln in offenen Oktaedern dargestellt. Die kleinen, schwarzen Kugeln zeigen die unbesetzte Lage $1e$.

zu Reflexen der Klasse $(00l)$ mit $l = 2n + 1$ führen, die in $P6_322$ verboten sind. Für diese Reflexe sind Intensitäten, die in der Größenordnung von 0,05 % des stärksten Reflexes der $P6_322$ Teilstruktur liegen, bei der gegebenen Zusammensetzung zu erwarten. Somit deuten sowohl die aktuellen als auch frühere Beugungsdaten übereinstimmend eher auf ein Strukturmodell mit der Symmetrie $P312$ als auf $P6_322$ hin. Außerdem führt die Verfeinerung in $P312$ zu einer Zusammensetzung, die viel näher bei der aus der chemischen Analyse berechneten Zusammensetzung liegt, als die alternative Verfeinerung in $P6_322$. In dem bevorzugten Modell in $P312$ wird lokal eine abwechselnde Anordnung von besetzten und leeren zusätzlichen Oktaederlücken eingenommen. Diese Polyeder sind zu einem dreidimensionalen Netzwerk durch Eckenverknüpfung mit dem zweiten Typ von Oktaedern verbunden, die im Zentrum eine Besetzung von etwas unterhalb von 1 aufweisen. Die verfeinerten Abstände Fe–N, die in Tabelle 4.5 gezeigt werden, liegen im Bereich anderer Eisennitrid-Phasen.

Berechnungen der Gesamt-Energien für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ führen zu den in der Tabelle 4.6 aufgeführten Werten. Für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ bilden die Raumgruppentypen $P312$ und $P6_322$ identische Strukturen. In Übereinstimmung damit sind die Werte für die Energie und das Volumen exakt dieselben. Die Bildungsenthalpie ($\Delta H = -28,6$ kJ/mol) ist verglichen mit den Enthalpien von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ (-12,1 kJ/mol; exp, -3,8 kJ/mol [126]) und $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (-20,4 kJ/mol; exp, -11,1 kJ/mol [126]) stärker exotherm. Für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,1}$ wird untersucht, welche Wyckoff-Position bevorzugt mit zusätzlichen Stickstoff-Atomen besetzt wird. Ausgehend von einer *hdP* des Elements Eisen stehen 4 mögliche Wyckoff-Lagen zur Verfügung (*2a*, *2b*, *2c*, *2d*). In Tabelle 4.7 wird gezeigt, dass die Positionen *2c* und *2d* deutlich bevorzugt werden. Die Positionen *2b* (99 kJ/mol) und *2a* (301 kJ/mol) sind weniger geeignet. Der Energieunterschied kann mit den COHPs (Abbildung 4.22) und mit der Koordination der Stickstoff-Atome durch die Eisen-Atome erklärt werden. Bei Besetzung der Position *2a*, wird Stickstoff durch drei in einer Ebene liegende Eisen-Atome umgeben. Dadurch zeigt das COHP Diagramm starke antibindende Fe–N Wechselwirkungen unterhalb des Fermi-Niveaus. Die Stickstoff-Atome auf der Position *2b* liegen in einer Oktaederlücke. Diese Oktaeder würden über Fläche verknüpft, was gemäß der dritten Paulingschen Regel aus elektrostatischen Gründen ungünstig ist und die entstehende Kette der Oktaeder verursacht die kleinen antibindenden Wechselwirkungen genau unterhalb des Fermi-Niveaus. Die Positionen mit der geringsten Energie sind die *2c* und *2d* Positionen. Die Stickstoff-Atome sind in beiden Fällen in einer Oktaederlücke lokalisiert, wobei die Oktaeder hier über Ecken verknüpft sind. Folglich zeigen sich in dem COHP-Diagramm nur bindende Zustände un-

Tabelle 4.2: Kristallstrukturdaten von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ für Verfeinerungen in den Raumgruppen $P312$ und $P6_322$.

Raumgruppe, Zusammensetzung	$P312, \text{Fe}_3\text{N}_{1,08(2)}$	$P6_322, \text{Fe}_3\text{N}_{1,20(2)}$
a (Å)		4,7241(2)
c (Å)		4,3862(2)
V (Å ³)		84,773(6)
Z		2
$d_{\text{berechnet}}$ (g cm ⁻³)	7,154	7,206
$\mu\text{Ag-K}$ (mm ⁻¹)		12,77
$F(000)$ (e)	171,1	172,4
hkl Bereich		-4 -9, ± 8 , -8 -7
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)		68,0
gemessene Reflexe		1088
davon symmetrieunabhängig	477	244
R_{int}	0,0107	0,0127
verfeinerte Parameter	21	14
$R(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0189	0,0157
$R(F)/\omega R(F^2)$ (alle Reflexe)	0,0339/0,0556	0,0252/0,0377
GOF (F^2)	1,129	1,188
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (eÅ ⁻³)	2,44	0,59

terhalb des Fermi-Niveaus. Entsprechend der dritten Paulingschen Regel sind die eckenverknüpften Oktaeder ($2c$, $2d$) gegenüber den flächenverknüpften Oktaedern bevorzugt ($2b$). Die verschiedenen Wyckoff-Positionen werden wie in $P6_322$ auch in $P312$ verglichen. Die Positionen $1a + 1d$ weisen die geringste Energie auf und sind dieselben, wie $2c + 2d$ in $P6_322$, wogegen $1e + 1f$ der Position $2b$ entspricht. Der Unterschied zwischen den beiden Raumgruppentypen besteht in der Möglichkeit, die Stickstoff-Atome in $P312$ anders verteilen zu können. Bei Besetzung der Positionen $1d + 1f$, ist die Energie der Struktur nur um 37 kJ/mol höher, als die bei der energetisch günstigsten Kombination $1a + 1d$. Somit ist eine Unterscheidung der Raumgruppentypen möglich, wenn Stickstoff mehr als nur eine Position besetzt. Hierzu sind verschiedene Superzellen mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{N}_{1,1}$ entsprechend der Lage-Präferenz von Stickstoff, die in vorhergehenden Berechnungen für die ideale Zusammensetzung Fe_3N_1 gefunden wurde, gebildet worden. $P312$ ist gegenüber $P6_322$ in $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,1}$ um 5 kJ/mol begünstigt.

Tabelle 4.3: Parameter der Kristallstruktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08(2)}$ für Verfeinerungen im Raumgruppentyp $P312$

Atom	Lage	x	y	z	Besetzungsparameter	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Fe	6l	0,99689(6)	0,33197(7)	0,24995(5)	1	0,00670(8)
N(1)	1a	0	0	0	0,88(2)	0,00051(7)
N(2)	1d	1/3	2/3	1/2	0,82(2)	0,0060(9)
N(3)	1f	2/3	1/3	1/2	0,46(2)	0,009(2)
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0,0070(1)	0,0063(1)	0,0061(1)	-0,00118(7)	-0,00042(9)	0,00280(8)
N(1)	0,005(1)	U_{11}	0,006(2)	0	0	1/2 U_{11}
N(2)	0,006(1)	U_{11}	0,006(1)	0	0	1/2 U_{11}
N(3)	0,010(2)	U_{11}	0,009(4)	0	0	1/2 U_{11}

Tabelle 4.4: Parameter der Kristallstruktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,20(2)}$ für Verfeinerungen im Raumgruppentyp $P6_322$.

Atom	Lage	x	y	z	Besetzungsparameter	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Fe	6g	0,33051(6)	0	0	1	0,00671(8)
N(1)	2c	1/3	2/3	1/4	0,92(1)	0,0075(5)
N(2)	2b	0	0	1/4	0,28(1)	0,007(2)
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0,00737(9)	0,0063(1)	0,0061(1)	0,00133(7)	1/2 U_{23}	1/2 U_{22}
N(1)	0,0076(6)	U_{11}	0,0073(9)	0	0	1/2 U_{11}
N(2)	0,008(2)	U_{11}	0,006(3)	0	0	1/2 U_{11}

Tabelle 4.5: Ausgewählte Bindungsabstände (\AA) von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ für Verfeinerungen in den Raumgruppentypen $P312$ und $P6_322$ im Vergleich.

$P312$		
Fe(1)	-N(1)	1,9195(3)
	-N(2)	1,9277(3)
	-N(3)	1,9096(3)
$P6_322$		
Fe(1)	-N(1)	1,9244(1)
	-N(2)	1,9080(2)

Tabelle 4.6: Resultate der Gesamt-Energien und weiterer Eigenschaften für ϵ -Fe₃N und ϵ -Fe₃N_{1,1}.

	Fe ₃ N		ε-Fe ₃ N _{1,1}
	P312/P6 ₃ 22	P312	P6 ₃ 22
<i>Z</i>	1	1	1
<i>V</i> (Å ³)	40,5	41,0	41,1
ΔH_f kJ/mol	-28,6	-22,6	-17,3
<i>B</i> ₀ (GPa)	214	220	-

Tabelle 4.7: Relative Energien bei der Besetzung zusätzlicher Oktaederlücken in ϵ -Fe₃N mit Stickstoff-Atomen in der *hdP* von Eisen in P6₃22 (links) und P312 (rechts).

Wyckoff Lage	ΔE (kJ/mol)	Wyckoff -Lage	ΔE (kJ/mol)
2 <i>a</i>	301	1 <i>e</i> + 1 <i>f</i>	99
2 <i>b</i>	99	1 <i>d</i> + 1 <i>f</i>	37
2 <i>c</i>	0	1 <i>a</i> + 1 <i>d</i>	0
2 <i>d</i>	0		

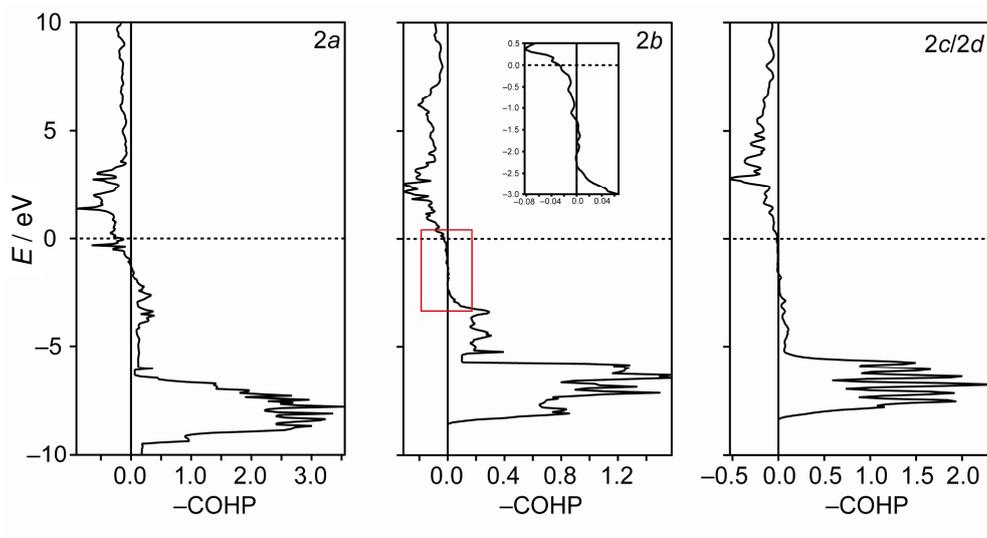


Abbildung 4.22: Vergleich der COHPs für Stickstoff auf den verschiedenen Wyckoff-Positionen in ϵ -Fe₃N_{1+x} (P6₃22).

4.2.6 Hochdruck-Hochtemperatur Einkristallzucht und Phasenumwandlung von γ' -Fe₄N

γ' -Fe₄N hat einen engen Homogenitätsbereich, während ϵ -Fe₃N Stickstoff-Gehalte aufweisen kann, die signifikant geringer oder höher sind als die nominelle Zusammensetzung von 3:1 [90, 94]. Nach der Präparation von Einkristallen ϵ -Fe₃N_{1+x} mit $x = 0,08$ [118] durch eine Hochtemperatur-Hochdruck-Technik ist es nun auch möglich, Einkristalle aus dem Homogenitätsbereich ϵ -Fe₃N mit einem signifikant geringeren Stickstoff-Gehalt zu synthetisieren. Versuche in einer Vielstempel-Pressen bei Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen ($p = 15(2)$ GPa und $T = 1600(200)$ K für eine Dauer von 5 min) wandeln das mikrokristalline γ' -Fe₄N_{0,995±5} Pulver reproduzierbar in ein kompaktes, gut kristallisiertes Material einhergehend mit einer druckinduzierten Phasenumwandlung und einer Kristallisation zu ϵ -Fe₃N_{0,94(2)} um. Die druckinduzierte Phasenumwandlung hat sich schon bei *in-situ* Experimenten in einer Diamantstempelzelle angedeutet, war dort jedoch bei der Zimmertemperatur kinetisch gehemmt (Unterabschnitt 4.2.3). Bei einem anderen Versuch in einer Vielstempel-Pressen bei ($p = 15(2)$ GPa und $T = 1600(200)$ K für eine Dauer von 5 min) konnte eine Probe mit der Zusammensetzung ϵ -Fe₃N_{0,77(1)} synthetisiert werden. Die Zusammensetzung wurde aus der chemischen Analyse berechnet ($w(\text{N}) = 5,94 \pm 1,17$ %, $w(\text{O}) < \text{NG}$), da von dieser Probe keine geeigneten Kristalle für die Einkristall-Röntgenbeugung vorhanden waren. Abbildung 4.24 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme vor und nach dem Hochdruckexperiment. Die Beobachtung des ansteigenden Stickstoff-zu-Eisen-Verhältnisses könnte einer Bildung eines geringen Anteils von elementarem Eisen oder einer Stickstoff-ärmeren Phase an den Korngrenzen oder einer Stickstoff-Abreicherung in das BN-Tiegelmaterial zugeschrieben werden und ist zur Zeit noch in der Untersuchung. Dies ist die erste Synthese von Einkristallen eines phasenreinen binären Eisennitrids dieser Zusammensetzung. Es gibt nur einen Bericht von der Präparation eines stark nickelhaltigen Einkristalls γ' -(Fe,Ni)₄N in der Literatur [93, 123]. Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern und Einkristallen zeigen die Einphasigkeit in den Präparaten aus der HP-HT-Synthese mit einer hexagonalen Elementarzelle, die zu dem ϵ -artigen Homogenitätsbereich des Phasendiagramms gehört und allgemein als ϵ -Fe₃N bezeichnet wird. Die Bestimmung der Elementarzellparameter mittels Einkristall-Röntgenbeugung führt zu Werten von $a = 4,6828(2)$ Å und $c = 4,3705(2)$ Å verglichen mit $a = 4,7160$ Å und $c = 4,3859$ Å für ϵ -Fe₃N_{1,10} [116], was auch eine Zusammensetzung nahe der idealen von ϵ -Fe₃N andeutet. Die Bestimmung der Elementarzellparameter der Probe ϵ -Fe₃N_{0,77(1)} mittels Pulver-Röntgenbeugung und

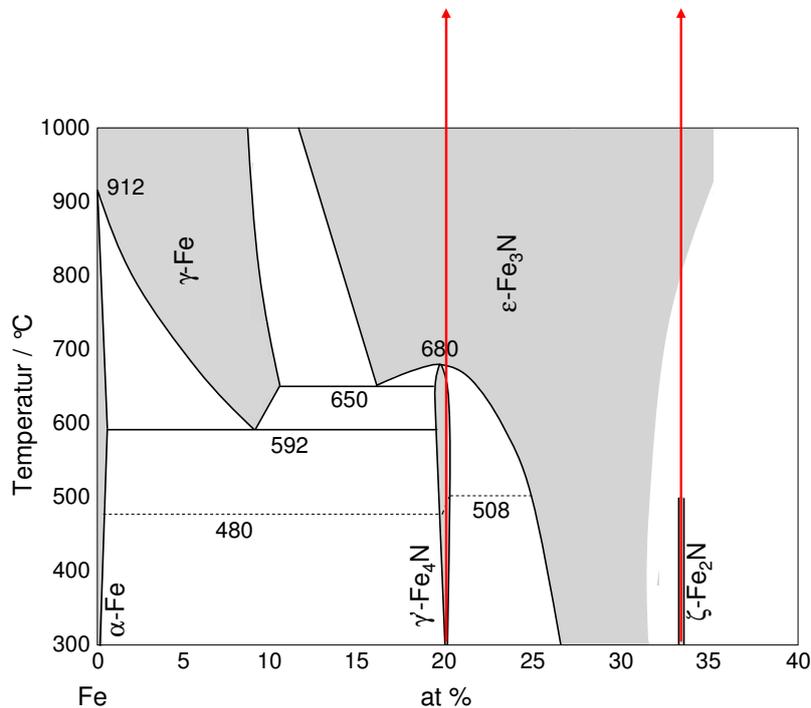


Abbildung 4.23: Fe–N Phasendiagramm nach [90, 91] mit angedeuteter Phasenumwandlung (roter Pfeil) vom kubischen γ' -Fe₄N zu hexagonalem ϵ -Fe₃N und von orthorhombischen ζ -Fe₂N zu hexagonalem ϵ -Fe₃N.

LaB₆ als innerem Standard führt zu Werten von $a = 4,634(1) \text{ \AA}$ und $c = 4,358(1) \text{ \AA}$, die nach Somers et al. [127] eine berechnete Zusammensetzung von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$ ergeben. Die Phasenumwandlung vom kubischen γ' -Fe₄N zu hexagonalem Eisennitrid bei diesen Temperaturen ist in dem Phasendiagramm für erhöhte Temperaturen oberhalb von 950 K angedeutet (Abbildung 4.23). Jedoch sind die Eisennitride bei diesen Temperaturen thermisch instabil und sollten sich zersetzen. Der hohe angelegte Druck läßt sich auch als notwendig interpretieren, um bei der Kristallisation von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ einen Stickstoff-Verlust zu verhindern. Früher wurde bei Neutronenbeugungsuntersuchungen beobachtet, dass $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ ($x = 0, 0,10, 0,22$) eine zunehmende Stickstoff-Unordnung bis zu Temperaturen von ungefähr 700 K zeigt, während die Proben oberhalb von 750 K beginnen sich zu zersetzen [116, 124]. Die entsprechende Zersetzung von γ' -Fe₄N sollte erwartungsgemäß bei etwas höheren Temperaturen beginnen, da eigene TG-Messungen (Abbildung 4.7) für γ' -Fe₄N eine Zersetzung ab 823 K zeigen.

γ' -Fe₄N kristallisiert in einem inversen Perowskit-Strukturtyp, in dem die Eisen-

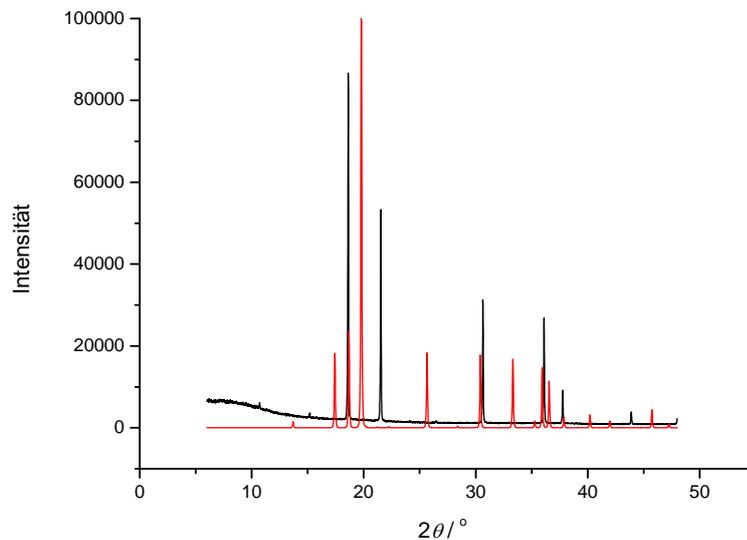


Abbildung 4.24: Röntgenpulverdiffraktogramme (aufgenommen mit Mo- $K_{\alpha 1}$ Strahlung) von γ' -Fe₄N (schwarz) und dem Produkt (rot) der Hochtemperatur-Hochdruck-Behandlung in der Vielstempel-Presse, das das für eine ϵ -Phase typische Beugungsmuster zeigt.

Atome eine kubisch dichte Packung bilden und die Stickstoff-Atome $1/4$ der Oktaederlücken in einer geordneten Weise besetzen, so dass ein Netzwerk von ausschließlich eckenvernüpften $NFe_{6/2}$ -Oktaedern entsteht [92]. Die Kristallstruktur von ϵ -Fe₃N basiert auf dem Motiv einer hexagonal dichten Packung von Eisen mit Stickstoff in Oktaederlücken. Deswegen ist zu erwarten, dass die Phasenumwandlung eher rekonstruktiv als displaziv ist. Im Gegensatz zu den bekannten binären Eisennitriden γ' -Fe₄N und ζ -Fe₂N hat die ϵ -Phase einen extrem breiten Homogenitätsbereich im Sinne von ϵ -Fe₃N_{1±x} (Abbildung 4.23). Die Stickstoff-Atome zeigen eine Fernordnung in den Oktaederlücken in dem Motiv einer hexagonal dichten Packung aus Eisen, die zu einer kristallographisch um $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$ vergrößerten Elementarzelle verglichen mit der Elementarzelle der einfachen hdP führt. Wie im vorangegangenen Kapitel schon diskutiert wurde, können die aussichtsreichsten Ordnungs-Mechanismen in den Raumgruppentypen $P312$ und $P6_322$ beschrieben werden. Die Strukturverfeinerungen der Einkristallröntgenbeugungsdaten des durch ein Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren synthetisierten Kristalls führen zu der Zusammensetzung ϵ -Fe₃N_{0,94(2)}. Für ein Modell der Realstruktur muß die Besetzung der $2c$ -Lage unterhalb von eins aufgrund der Zusammensetzung von ϵ -Fe₃N_{1-x} betrachtet werden. Zusätzlich ist ein Entropie-gesteuerter Transfer von Stickstoff

von der $2c$ -Lage zu weiteren Oktaederlücken zu berücksichtigen und so ist Stickstoff am wahrscheinlichsten auf der $2b$ -Lage zu erwarten. Dies kann in den zwei folgenden Modellen stattfinden. Im Raumgruppentyp $P6_322$ führt die Besetzung der $2b$ -Lagen zu zusätzlichen Stäben von flächenverknüpften Oktaedern in Richtung $[001]$, welche mit den Oktaedern der $2c$ -Position über gemeinsame Kante verknüpft sind. Eine alternative Anordnung im Raumgruppentyp $P312$ vermeidet die Flächenverknüpfung innerhalb der Stäbe. Die Besetzung der Positionen bedingt durch den Stickstoff-Transport von der $2c$ -Lage muß aufgrund des Stickstoff-Defizits verglichen mit der idealen Zusammensetzung von ϵ -Fe₃N gering sein. Eine nähere Betrachtung der Röntgenbeugungsdaten ergibt keinen Hinweis auf Reflexe der Klasse $00l$ mit ungeraden l , was auf den Raumgruppentyp $P6_322$ als richtige Lösung gegenüber $P312$ hindeuten würde. Jedoch ist zu erwarten, dass diese Reflexe aufgrund der geringen Lage-Besetzung auch in $P312$ sehr schwach sind. Die Besetzung zusätzlicher Oktaederlücken in beiden Modellen führt zu Besetzungsfaktoren nahe Null und sehr großen Auslenkungsparametern. Tabelle 4.8 zeigt die technischen und kristallographischen Daten und die Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10 zeigen die Ergebnisse der Verfeinerungen in beiden Raumgruppen. Für die beobachtete Besetzung zusätzlicher Oktaederlücken in den Stäben von ungefähr 10 % resultiert vermutlich nur in geringen Korrelationen, was zu sehr kleinen Bereichen lokaler Ordnung, die mit der Symmetrie $P312$ kompatibel ist, führt.

Die Analyse der Ergebnisse aus den dichtefunktional-theoretischen Berechnungen wird für Fe₄N in den Raumgruppentypen $Pm\bar{3}m$ und $P312$ und für ϵ -Fe₃N in dem Raumgruppentyp $P312$ (Tabelle 4.12) durchgeführt. Wie in Abbildung 4.25 dargestellt, sollte sich γ '-Fe₄N in $Pm\bar{3}m$ spontan in ϵ -Fe₃N und metallisches Fe zersetzen, jedoch wurde diese Reaktion bisher nicht beobachtet. Da diese Phasenumwandlung eher rekonstruktiver Art sein wird, ist eine größere Aktivierungsbarriere für diese zu erwarten. Stattdessen liegt das Hauptaugenmerk auf einem alternativen Reaktionsweg über das energetisch höherliegende ϵ -Fe₃N_{0,75} (Abbildung 4.26). Aufgrund der Volumendifferenzen beider Fe₄N-Phasen ist eine Phasenumwandlung vom kubischen $Pm\bar{3}m$ zum hexagonalen $P312$ um 6 GPa bei 0 K vorausgesagt, die in akzeptabler Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von 15(2) GPa bei 1600(200) K ist. Nachdem die Symmetrie hexagonal ist kann die Phasenumwandlung vom hexagonalen ϵ -Fe₃N_{0,75} in hexagonales ϵ -Fe₃N durch Segregation von reinem Eisen stattfinden, da dies eine exotherme Reaktion mit $\Delta E = -18,8$ kJ/mol ist (Abbildung 4.25); außerdem ist die Aktivierungsbarriere für diese Reaktion klein genug, damit die Reaktion ablaufen kann.

Tabelle 4.8: Kristallstrukturdaten von ϵ -Fe₃N_{0,94(2)} und ϵ -Fe₃N_{0,97(2)} für Verfeinerungen in den Raumgruppen *P*312 und *P*6₃22.

Raumgruppe, verfeinerte Zusammensetzung	<i>P</i> 312, Fe ₃ N _{0,94(2)}	<i>P</i> 6 ₃ 22, Fe ₃ N _{0,97(2)}
<i>a</i> (Å)		4,6828(2)
<i>c</i> (Å)		4,3705(2)
<i>V</i> (Å ³)		83,000(6)
<i>Z</i>		2
<i>d</i> _{berechnet} (g cm ⁻³)	7,231	7,245
μ Ag-K (mm ⁻¹)		13,04
<i>F</i> (000) (e)	169,2	169,5
<i>hkl</i> Bereich		-7 -9, -9 -6, ±8
2 θ _{max} (deg)		70,0
gemessene Reflexe		1629
davon symmetrie-unabhängig	505	255
<i>R</i> _{int}	0,0124	0,0131
verfeinerte Parameter	20	12
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o))	0,0157	0,0158
<i>R</i> (<i>F</i>)/ ω <i>R</i> (<i>F</i> ²)(alle Reflexe)	0,0243/0,0298	0,0206/0,0234
GOF (<i>F</i> ²)	1,084	1,283
$\Delta\rho$ _{max} (eÅ ⁻³)	0,72	0,59
Flack Parameter	0,59(9)	0,4(1)

Tabelle 4.9: Parameter der Kristallstruktur von ϵ -Fe₃N_{0,94(2)} für Verfeinerungen in der Raumgruppe *P*312.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Besetzungsparameter	<i>U</i> _{eq} (Å ²)
Fe	6 <i>l</i>	0,99394(4)	0,33251(7)	0,24999(3)	1	0,00674(4)
N(1)	1 <i>a</i>	0	0	0	0,87(1)	0,0055(5)
N(2)	1 <i>d</i>	1/3	2/3	1/2	0,82(1)	0,0063(5)
N(3)	1 <i>f</i>	2/3	1/3	1/2	0,19(1)	0,010(2)

Tabelle 4.10: Parameter der Kristallstruktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,97(2)}$ für Verfeinerungen in der Raumgruppe $P6_322$.

Atom	Lage	x	y	z	Besetzungsparameter	U_{eq} (\AA^2)
Fe	$6g$	0,33762(3)	0	0	1	0,00669(5)
N(1)	$2c$	1/3	2/3	1/4	0,860(9)	0,0064(4)
N(2)	$1b$	0	0	1/4	0,107(9)	0,010(3)

Tabelle 4.11: Ausgewählte interatomare Abstände (\AA) in $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,94(2)}$ für Verfeinerungen in $P312$ und $P6_322$ im Vergleich.

Atom	$P312$	$d(\text{Fe-N})/\text{\AA}$	
Fe(1)	-N(1)	1,9139(2)	
	-N(2)	1,9187(2)	
	-N(3)	1,8838(1)	
		$P6_322$	$d(\text{Fe-N})/\text{\AA}$
Fe(1)	-N(1)	1,9165(1)	
	-N(2)	1,8835(1)	

Tabelle 4.12: Relative theoretische Bildungsenthalpien, relatives Volumen, Kompressionsmodul B_0 von Fe_4N ; der erste experimentelle Parameter von B_0 wird von [17] und der zweite von [112] angegeben. Die ersten Werte für den Kompressionsmodul (überschrieben mit 1) beziehen sich auf Berechnungen mit der PAW-PBE-GGA Näherung die zweiten (mit 2 überschrieben) beziehen sich auf die US-GGA-PP Methodik.

	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ in $Pm\bar{3}m$	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,75}$ in $P312$	Elemente
ΔH / kJ/mol	0,0	10,5	20,4
V_{rel} / \AA^3	0	-2,233	
B_0/GPa^1	165	166	
B'_0/GPa^1	4,59	4,24	
B_0/GPa^2	166	168	
B'_0/GPa^2	3,64	4,20	
B_0 / GPa^{exp}	155(3)/196		

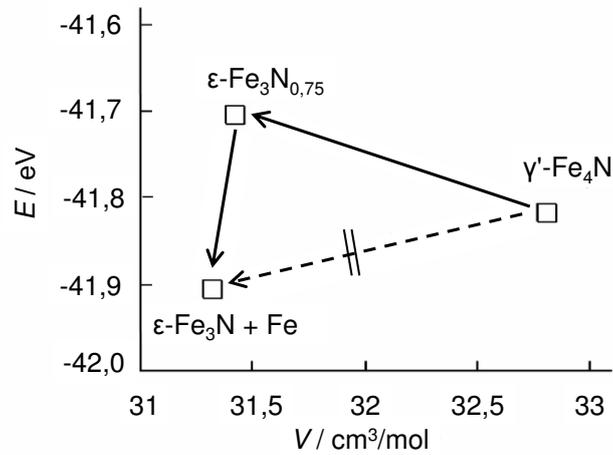


Abbildung 4.25: Energie–Volumen-Diagramm für das System $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N} + \text{Fe}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,75}$ und $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ aus quantenchemischen Berechnungen.

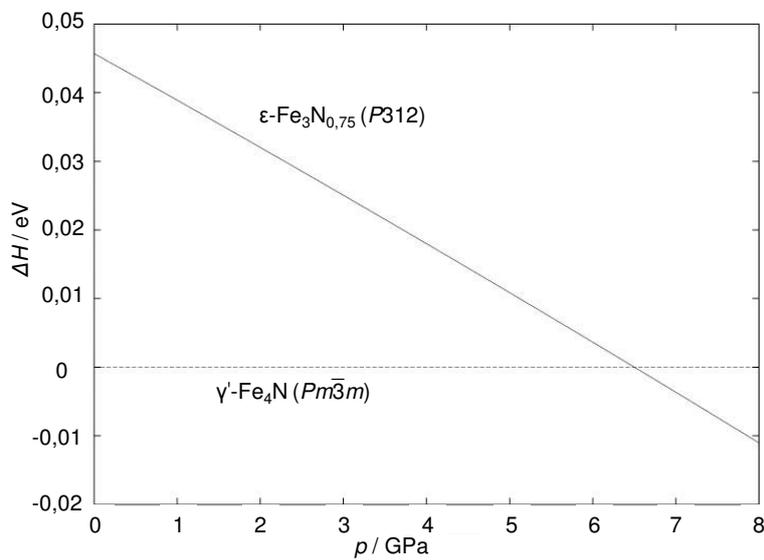


Abbildung 4.26: Enthalpiedifferenz–Druck-Diagramm für Fe_4N bei 0 K berechnet mit Dichtefunktional-Theorie. Die Nulllinie zeigt die kubische $Pm\bar{3}m$ Phase, während die andere Kurve den hexagonalen $P312$ Polymorph zeigt.

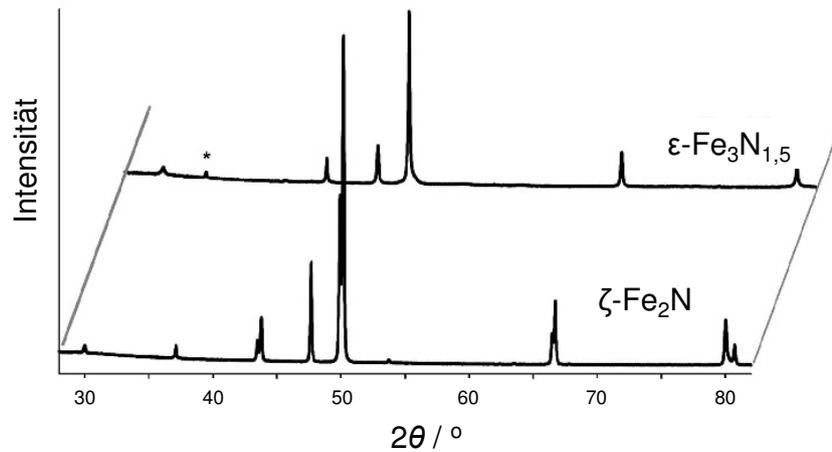


Abbildung 4.27: Röntgenpulverdiffraktogramme (aufgenommen mit $\text{Co-K}_{\alpha 1}$ Strahlung) von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ und dem Produkt der HT-HP-Behandlung in der Vielstempel-Pressen, die das für eine ϵ -Phase typische Beugungsmuster zeigt. Die für $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ typischen Aufspaltungen einiger Reflexe sind in dem Diffraktogramm des Produkts nicht mehr vorhanden, ebenso wie ein Überstrukturreflex bei 37° . Ein Reflex von einer kleinen BN-Verunreinigung des Tiegelmaterials ist mit einem Stern markiert. Die horizontale Verschiebung der Diffraktogramme ist durch dünne Hilfslinien angedeutet.

4.2.7 Hochdruck-Hochtemperatur-Einkristallzucht und Phasenumwandlung von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$

$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ kann Stickstoff-Gehalte aufweisen, die signifikant geringer oder höher sind als die nominelle Zusammensetzung von 3:1, während der Homogenitätsbereich von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ sehr eng ist [90, 94]. Außerdem ist der Stabilitätsbereich von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ in Bezug auf die Temperatur nicht genau geklärt. Die Unterkapitel 4.2.5 und 4.2.6 berichten von der Präparation von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ Einkristallen mit $x = 0,08$ und $x = -0,06$ durch ein Hochtemperatur-Hochdruck-Verfahren. Nun ist es auch möglich, Einkristalle aus dem Homogenitätsbereich von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ mit einem signifikant höheren Stickstoff-Gehalt zu synthetisieren.

Versuche in einer Multianvil-Pressen bei Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen ($p = 15(2)$ GPa und $T = 1600(200)$ K für eine Dauer von 5 min) wandeln mikrokristallines Pulver $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}_{0,986\pm 6}\text{O}_{0,0252\pm 8}$ reproduzierbar in ein kompaktes, gut kristallisiertes Material einhergehend mit einer Phasenumwandlung und einer Kristallisation zu einer ϵ -artigen Phase um. Die Phasenumwandlung vom orthorhombischen $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ zu hexagonalem Eisennitrid bei diesen Temperaturen ist in dem Phasendiagramm für erhöhte Temperaturen oberhalb von 500°C angedeutet (Abbildung 4.23). Ei-

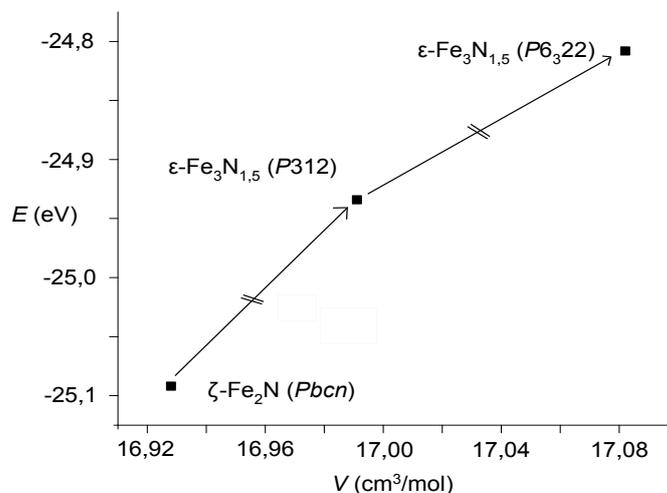


Abbildung 4.28: Energie–Volumen-Diagramm für das System ζ -Fe₂N und ϵ -Fe₃N_{1,5} aus quantenchemischen Berechnungen.

gene TG-Untersuchungen (Abbildung 4.9) zeigen die Zersetzung von ζ -Fe₂N ab ungefähr 440 °C unter Ar-Atmosphäre zu Fe-Pulver und Stickstoff. Der extern angelegte hohe Druck läßt sich auch hier als notwendig interpretieren, um bei der Kristallisation von ϵ -Fe₃N einen Stickstoff-Verlust zu verhindern. *In-situ* Experimente in einer Diamantstempelzelle bei Zimmertemperatur zeigen, dass ζ -Fe₂N bis zu Drücken von 33 GPa stabil ist (Unterabschnitt 4.2.4). Um einen Einblick in die treibenden Kräfte der Phasenumwandlung zu gewinnen, werden einige Strukturmodelle von Fe₂N mit dichtefunktional-theoretischen Strukturberechnungen bei 0 K berechnet (Tabelle 4.13). ζ -Fe₂N (*Pbcn*) ist verglichen mit den Elementen eine exotherme Phase ($\Delta H = -12,1$ kJ/mol; exp: $-3,8$ kJ/mol) [126]. ϵ -Fe₃N_{1,5} kann, ähnlich wie im Fall von ϵ -Fe₃N_{1,1}, in den beiden Raumgruppentypen *P312* und *P6₃22* beschrieben werden und wieder ist der Raumgruppentyp *P312* in diesem Fall um $-12,1$ kJ/mol begünstigt. Beide Strukturen für ϵ -Fe₃N_{1,5} liegen in der Energie höher als ζ -Fe₂N und haben auch eine geringere Dichte (Abbildung 4.28), so dass eine druckinduzierte Phasenumwandlung ausgeschlossen werden kann. Somit ist die Phasenumwandlung nicht druck- sonder temperatur-induziert.

Abbildung 4.27 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme von ζ -Fe₂N vor und nach dem Hochdruckexperiment. Die für ζ -Fe₂N typischen Aufspaltungen einiger Reflexe sind in dem Diffraktogramm des Produkts nicht mehr vorhanden, ebenso wie ein Überstruktureflex bei 37°. Das Diffraktogramm nach der Hochtemperatur-Hochdruck-Behandlung zeigt das für eine ϵ -Phase typische Beugungsmuster. Die

Verfeinerungen der Elementarzellparameter ergeben für das Material nach dem Experiment Werte von $a = 4,797 \text{ \AA}$ und $c = 4,419 \text{ \AA}$. Diese Werte sind ähnlich zu $a = 4,791 \text{ \AA}$ und $c = 4,419 \text{ \AA}$ für eine mikrokristalline Probe der Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{N}_{1,39}$ (31,7 at % Stickstoff verglichen mit 33,3 at % Stickstoff für $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$) [116]. Das gut rekristallisierte Produkt ist für Einkristallbeugungsexperimente geeignet. Die Verfeinerungen der Intensitätsdaten führen zu der Zusammensetzung von $\text{Fe}_3\text{N}_{1,47(1)}$ (32,9 at %). Wie früher schon berichtet, wurde der maximale Stickstoff-Gehalt von $\text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$ (ohne Anlegen eines externen Drucks) zu $x = 0,48$ bei einer nur geringfügigen Temperaturabhängigkeit bestimmt. Für größere Werte von x trennt ein Zweiphasenbereich die ϵ - und ζ -Phasen [90, 91, 116]. Obwohl die Elementarzellen der ζ - und ϵ -artigen Phasen eine einfache geometrische Beziehung gemäß $a_\zeta \approx c_\epsilon$; $b_\zeta \approx a_\epsilon \times 2/\sqrt{3}$; $c_\zeta \approx a_\epsilon$ zeigen, ist für die Phasenumwandlung zwischen den beiden Kristallstrukturen eine Umordnung der Stickstoff-Atome durch Diffusion innerhalb der Anordnung der dicht gepackten Eisen-Atome notwendig. Der Grund für die große Ähnlichkeit der Elementarzellen (und damit auch der Diffraktogramme) liegt darin begründet, dass in beiden Kristallstrukturen, des ζ - und des ϵ -Typs, die Ordnung des Stickstoffs auf der Besetzung von Oktaedern in einer Anordnung von hexagonal dicht gepackten Eisen-Atomen basiert. Es besteht keine einfache Symmetriebeziehung für eine displazive Phasenumwandlung. Abbildung 4.29 zeigt den Vergleich der idealisierten Modelle der Kristallstrukturen der beiden Phasen, die als ein Netzwerk von besetzten Oktaedern innerhalb einer identischen Anordnung von Eisenatomen dargestellt sind. Die NFe_6 -Oktaeder in $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ weisen sowohl Kanten- als auch Eckenverknüpfung auf, während die in $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ in der idealen Struktur (exakte Zusammensetzung und keine Unordnung) ausschließlich über Ecken verknüpft sind, um so den maximalen Abstand zwischen den Stickstoff-Atomen zu haben. Für die Zusammensetzung von $\text{Fe}_3\text{N}_{1,5}$ müssen somit zusätzliche Oktaederlücken mit Stickstoff-Atomen besetzt werden.

Einkristall-Röntgenbeugungsdaten des Produktes $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ werden in den beiden in Erwägung zu ziehenden Strukturmodellen in $P6_322$ und $P312$ verfeinert. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung in $P6_322$ zeigen die Tabellen 4.14 und 4.15. Für die ideale Struktur der ϵ -artigen Phase der Zusammensetzung Fe_3N ist die Wyckoff-Position $2c$ voll besetzt, während alle anderen Oktaederlücken in der Anordnung der hdP von Fe unbesetzt bleiben. Dieses Modell führt zu einem dreidimensionalen Netzwerk von allseits eckenverknüpften $\text{NFe}_{6/2}$ -Oktaedern. Allerdings wurde für Phasen mit einem Stickstoff-Gehalt nahe an dieser Zusammensetzung gezeigt, dass ein wahrscheinlich Entropie-getriebenen Transfer des Stickstoffs von

Tabelle 4.13: Ergebnisse der Gesamtenergie-Berechnungen verschiedener Kristallstruktur-Modelle für ζ - und ϵ -artiges Fe_2N im Raumgruppentyp $Pbcn$ als Referenzpunkt für Enthalpie und Volumen.

Raumgruppe (Strukturmodell)	ΔH [kJ/mol]	ΔV [\AA^3]	B_0 [GPa]	B'_0 [GPa]
$Pbcn$ (ζ - Fe_2N)	0,00	0,00	219	4,46
$P312$ (ϵ - $\text{Fe}_3\text{N}_{1,5}$)	15,3	0,11	210	4,66
$P6_322$ (ϵ - $\text{Fe}_3\text{N}_{1,5}$)	27,4	0,26	217	4,36
$2\text{Fe} + \alpha\text{-N}$	12,1	20,96	–	–

der Lage $2c$ zu der Lage $2b$ (um 10 %) existiert [118, 122]. Für die hier vorliegende Zusammensetzung, mit einem wesentlich höheren Stickstoff-Gehalt, ist die $2c$ -Lage nahezu vollständig besetzt. Die Strukturverfeinerungen in $P6_322$ zeigen eine etwa 50%-ige Besetzung der Lage $2b$, die zu der verfeinerten Zusammensetzung von $\text{Fe}_3\text{N}_{1,47(1)}$ führt. Abbildung 4.29 zeigt die ideale Kristallstruktur von ϵ - Fe_3N mit dem Strukturmodell von ϵ - $\text{Fe}_3\text{N}_{1,5}$. Die Oktaeder um die $2b$ -Lage sind mit dem oben beschriebenen Netzwerk kantenverknüpft und bilden parallele Stäbe von flächenverknüpften Oktaedern entlang $[001]$. Die beobachtete 50%-ige Besetzung würde eine geordnete Besetzung von jedem zweiten Oktaeder erlauben, um große abstoßende Wechselwirkungen zu verhindern. Da keine Überstrukturreflexe beobachtet werden, tritt eine Symmetrierniedrigung ein, die zu der Raumgruppe $P312$ mit einer vollständig geordneten Stickstoff-Teilstruktur führt. Verfeinerungen dieses Modells führen allerdings zu einer Zusammensetzung mit deutlich reduziertem Stickstoff-Gehalt und großen Werten für die Restelektronendichte in der entsprechend unbesetzten Position. Diese Fakten führen, im Zusammenhang mit früheren Beobachtungen, zu folgender Interpretation: Die Stäbe der flächenverknüpften Oktaeder mit einer Besetzung von 50 % sind intern aus energetischen Gründen geordnet (Minimierung der Coulombschen Abstoßung zwischen benachbarten flächenverknüpften Oktaedern gemäß der 3. Paulingschen-Regel), aber die Wechselwirkung zwischen den benachbarten Stäben ist nicht hoch genug für eine komplette dreidimensionale Ordnung der Stäbe [128] (zum Vergleich siehe Abbildung 4.30). Eine eindeutige Unterscheidung der beiden Raumgruppentypen würde aus den Röntgenbeugungsdaten mit der Auslöschungsbedingung $(00l)$ mit $l = 2n + 1$, die in $P6_322$ verboten, aber in $P312$ erlaubt ist, möglich sein. Jedoch weist, auch in der komplett geordneten Struktur von ϵ - $\text{Fe}_3\text{N}_{1,5}$ in $P312$, der intensivste Reflex mit $l = 3$ im verfügbaren 2-theta Bereich nur eine Intensität von weniger als 0,03% des

Tabelle 4.15: Kristallstrukturdaten von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,47(1)}$.

Raumgruppe, verfeinerte Zusammensetzung	$P6_322, \text{Fe}_3\text{N}_{1,47(1)}$
a (Å)	4,8016(2)
c (Å)	4,4269(2)
V (Å ³)	88,39
Z	2
$d_{\text{berechnet}}$ (g cm ⁻³)	7,069
$\mu\text{Ag-K}$ (mm ⁻¹)	12,26
$F(000)$ (e)	176,6
hkl Bereich	-12 -7, -7-12, -11 -6
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)	90,0
gemessene Reflexe	1747
davon symmetrieunabhängig	498
R_{int}	0,0134
verfeinerte Parameter	13
$R(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0127
$R(F)/\omega R(F^2)$ (alle Reflexe)	0,0404/0,0247
GOF (F^2)	1,033
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (eÅ ⁻³)	1,16

stärksten Reflexes (002) auf.

Die Atomabstände $d(\text{Fe-N})$ mit 1,9485(1) Å für die komplett besetzte Lage N(1) und 1,9407(2) Å für die zu 50 % besetzte Position N(2) liegt im Bereich anderer Eisennitride [96, 116, 118, 122]. Verglichen mit Phasen aus dem Homogenitätsbereich von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ mit gringerem Stickstoff-Gehalt [118, 122], werden diese Abstände mit zunehmendem Stickstoff-Gehalt größer und zunehmend ähnlicher.

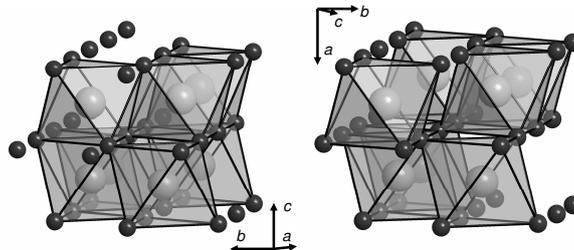


Abbildung 4.29: Kristallstrukturen von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,5}$ (links) in der geordneten Variante ($P312$) und $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ (rechts). Die schattierten Oktaeder sind durch Stickstoff in einer identischen Anordnung von Eisen besetzt, dass das Motiv einer hdP bildet.

Tabelle 4.16: Parameter der Kristallstruktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,47(1)}$. Die Werte für die Auslenkungsparameter U sind in \AA^2 angegeben.

Atom	Lage	x	y	z	Besetzungsparameter	U_{eq}
Fe	6g	0,33200(4)	0	0	1	0,00595(2)
N(1)	2c	1/3	2/3	1/4	0,993(4)	0,0075(2)
N(2)	2b	0	0	1/4	0,479(7)	0,0048(6)
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0,00613(4)	0,00628(6)	0,00550(4)	0,00148(3)	1/2 U_{23}	1/2 U_{22}
N(1)	0,0077(3)	U_{11}	0,0070(5)	0	0	1/2 U_{22}
N(2)	0,0054(6)	U_{11}	0,004(1)	0	0	1/2 U_{11}

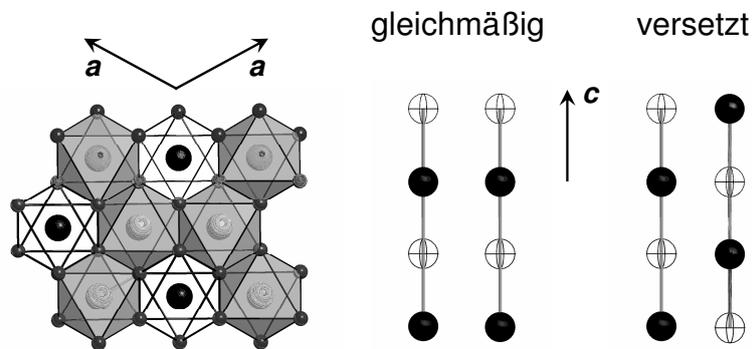


Abbildung 4.30: Mögliche Ordnungsvarianten von Stickstoff auf der Lage $2b$ (Raumgruppentyp $P6_322$) in $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ für $x = 0,5$. Links: Blickrichtung in $[001]$. Netzwerk der eckenverknüpften, voll besetzten NFe_6 -Oktaeder (Lage $2c$, grau gefärbte Oktaeder) und Orientierungen von Stäben der intern flächenverknüpften zu 50 % besetzten Oktaeder (Lage $2b$, offene Oktaeder). Rechts: Benachbarte Stäbe können entweder gleichförmig oder versetzt orientiert sein (nach T. Epicier [128]). Die erste Alternative ist in der gegebenen Elementarzelle die einzige Möglichkeit für eine vollständig geordnete Struktur, die zweite Alternative würde aufgrund des trigonalen Motivs zu einer strukturellen Frustration führen.

Tabelle 4.17: Zusammensetzung verschiedener ϵ -Eisennitride aus den HP-HT Versuchen in der Vielstempel-Pressen berechnet aus den Zellparametern.

Zusammensetzung aus der Verfeinerung der Einkristall-Röntgenbeugungsdaten	Zusammensetzung berechnet aus den Zellparametern a und c
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ $a = 4,7241(\text{\AA}), c = 4,3862(\text{\AA})$	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,13}, \epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,07}$
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,94}$ $a = 4,6828(\text{\AA}), c = 4,3705(\text{\AA})$	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,94}, \epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,93}$
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,47}$ $a = 4,8016(\text{\AA}), c = 4,4269(\text{\AA})$	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,47}, \epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,46}$
Zusammensetzung aus der chemischen Analyse	Zusammensetzung berechnet aus den Zellparametern a und c
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$ $a = 4,634(\text{\AA}), c = 4,358(\text{\AA})$	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,73}, \epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,81}$

4.2.8 Berechnung der Zusammensetzung der Eisennitride aus den Zellparametern

Die Zellparameter der ϵ -Eisennitride variieren für verschiedene Zusammensetzungen [90, 127]. Die Beziehungen zwischen $a(y)$ und $c(y)$ wurden bei Raumtemperatur aus den Daten der Zellparametern von $\epsilon\text{-FeN}_y/\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ für den Zusammensetzungsbereich $0,33 < y < 0,47$, der zu $0,0 < x < 0,4$ korrespondiert, bestimmt [127]: $a(y) = 4,4709 + 0,673y$ (\AA) und $c(y) = 4,2723 + 0,318y$ (\AA). Diese Beziehungen für die Zellparameter als Funktion der Zusammensetzung ermöglichen die Bestimmung des Stickstoff-Gehaltes aus den verfeinerten Zellparameter von spannungsfreien Proben von welchen eine chemische Analyse nicht möglich ist bzw. zur Absicherung derselben [129]. Tabelle 4.17 zeigt die Zusammensetzung der verschiedenen ϵ -Eisennitride aus den HP-HT-Versuchen in der Vielstempel-Pressen, aus der Verfeinerung der Einkristall-Röntgenbeugungsdaten sowie aus der chemischen Analyse¹ und im Vergleich dazu die aus den verfeinerten Zellparametern berechnete Zusammensetzung. Die Zusammensetzungen aus der Verfeinerung der Einkristall-Röntgenbeugungsdaten und aus der chemischen Analyse von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,94}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,47}$ sind in guter Übereinstimmung mit denen aus den verfeinerten Zellparametern a und c berechneten Zusammensetzungen (siehe Tabelle 4.17).

¹Bei diesem HP-HT-Versuch waren keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenbeugung vorhanden, weshalb die Zusammensetzung hier aus der chemischen Analyse bestimmt wurde.

4.2.9 Mikrostruktur der Eisennitrid-Einkristalle

Die Produkte der Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung in der Vielstempel-Pressen ($p = 15(2)$ GPa und $T = 1600(200)$ K für eine Dauer von 5 min) sind metallisch glänzende, graue, zylindrische Barren, die beim Zerkleinern muscheligen Bruch zeigen, wie es sowohl auf Makrofotos (Abbildung 4.20) als auch auf REM-Bildern (Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32) zu sehen ist. Ausgebildete Kristallflächen sind nicht zu erkennen. Einige Bereiche der einkristallinen Probe zeigen domänenartige Verwachsungen (Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34). Die Mikrostrukturuntersuchungen mit der Rückstreuungselektronenbeugung an einer polierten Probenoberfläche zeigen den grobkristallinen Charakter der Probe mit der Zusammensetzung $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$. In der Kristallorientierungs-Kartierung verschiedener Bereiche der Probe (Abbildung 4.35), korrespondieren die verschiedenen Bereiche der Probe mit verschiedenen kristallographischen Richtungen, wobei ähnliche Farben ähnliche Orientierungen anzeigen, welches auch auf eine Textur in der gesamten Probe hinweist. Dies wird durch die Beobachtung unterstützt, dass größere Probenstücke als etwa $20 \mu\text{m}$ bei der Einkristallbeugung eine Aufspaltung der Reflexe zeigen. Es handelt sich nicht um einen Einkristall, sondern um zwei oder mehrere Kristalle, die leicht verkippt miteinander verwachsen sind. Bei Hochdruck-Experimenten in einer modifizierten Vielstempel-Pressen (mit uniaxialen Druckkomponenten) bei bis zu $17,5$ GPa und 600 K zeigt hexagonales $\epsilon\text{-Fe}$ eine starke (001) Kompressions-Textur [130, 131]. Die eigenen Hochdruck-Hochtemperatur-Versuche werden unter quasihydrostatischen Druckbedingungen durchgeführt. Damit sind auch uniaxiale Druckkomponenten neben allseitig gleichmäßig auf die Probe wirkenden Druckkomponenten vorhanden, die zur Ausbildung einer Textur führen können. Die bunten Punkte (Fehlfarben) innerhalb der großen einkristallinen Bereiche sind Positionen, an denen keine Orientierung ermittelt werden konnte. Dies kann z.B. an der empfindlichen Oberfläche der Probe liegen, die für die EBSD-Messungen plan geschliffen und spiegelnd poliert sein muß. In den Bereichen der Korngrenzen ist die Probe weniger mechanisch stabil und so bei der Probenvorbereitung empfindlicher, so dass es im Mikrobereich Teile aus der Probe brechen bzw. abplatzen können und es somit bei der EBSD-Messung nicht möglich ist eine Orientierung zu ermitteln. Die Kartierung der Bildqualität von verschiedenen Bereichen der Probe (Abbildung 4.36: analoge Ausschnitte wie in Abbildung 4.35) zeigt große einkristalline Bereiche mit einer Größe bis zu mehreren $100 \mu\text{m}$, die durch Korngrenzen (schwarzgraue Linien) voneinander getrennt sind, wobei die einzelnen Körner Kleinwinkelkorngrenzen (helle Linien) enthalten.

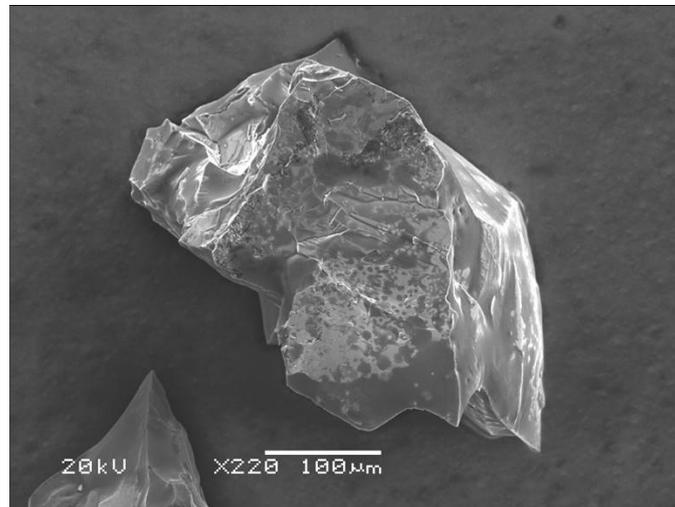


Abbildung 4.31: REM-Bild eines Bruchstücks des einkristallinen Materials $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (Übersichtsaufnahme).

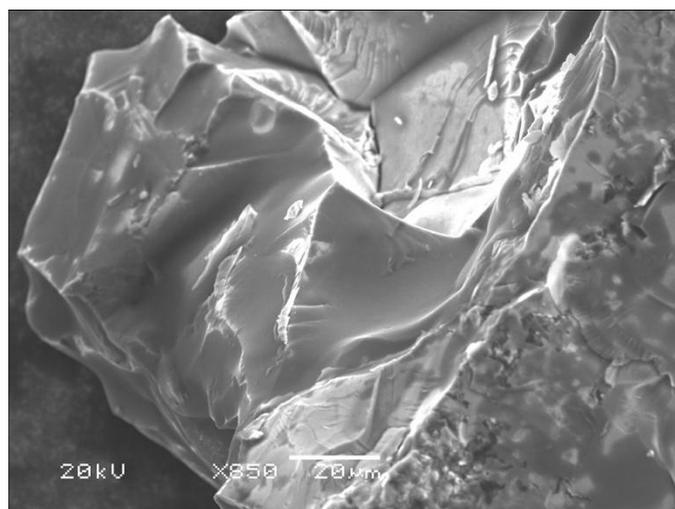


Abbildung 4.32: REM-Bild eines Bruchstücks des einkristallinen Materials $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (Ausschnittsvergrößerung).

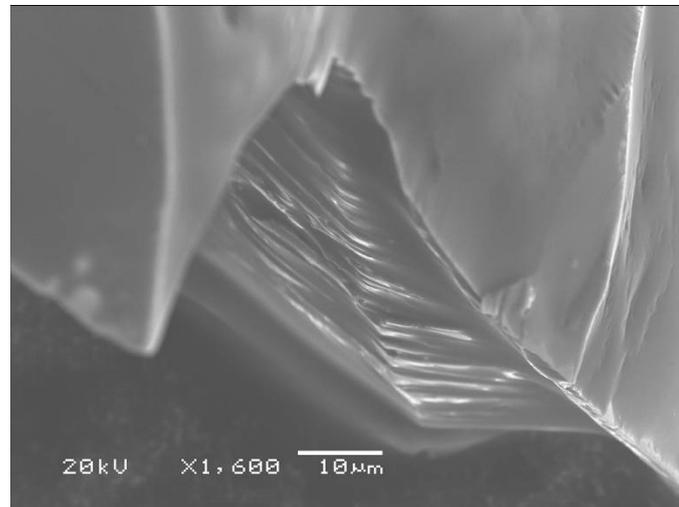


Abbildung 4.33: REM-Bild eines Bruchstücks des einkristallinen Materials $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (Ausschnittsvergrößerung).

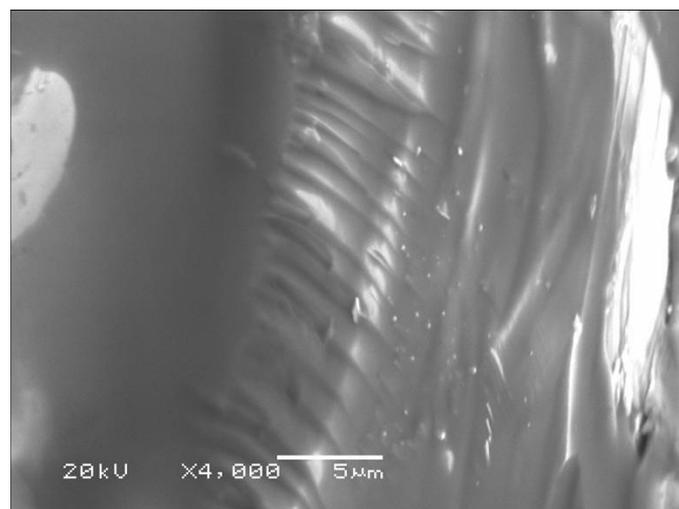


Abbildung 4.34: REM-Bild eines Bruchstücks des einkristallinen Materials $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (Ausschnittsvergrößerung).

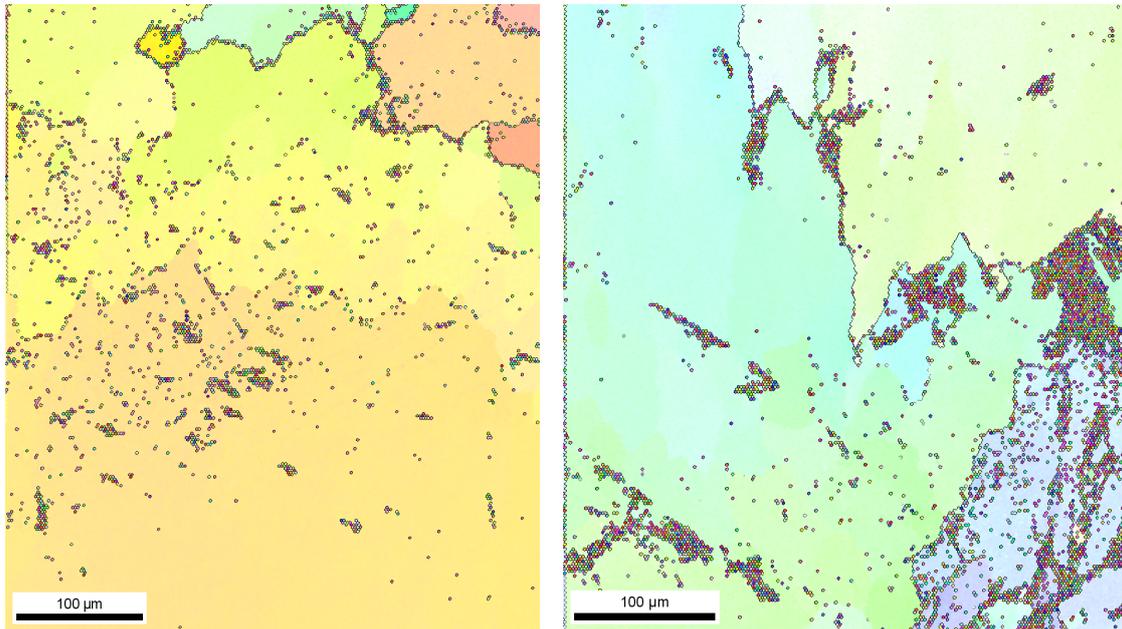


Abbildung 4.35: EBSD-Bilder von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$: Kartierung der Kristallorientierungen von verschiedenen Bereichen der Probe.

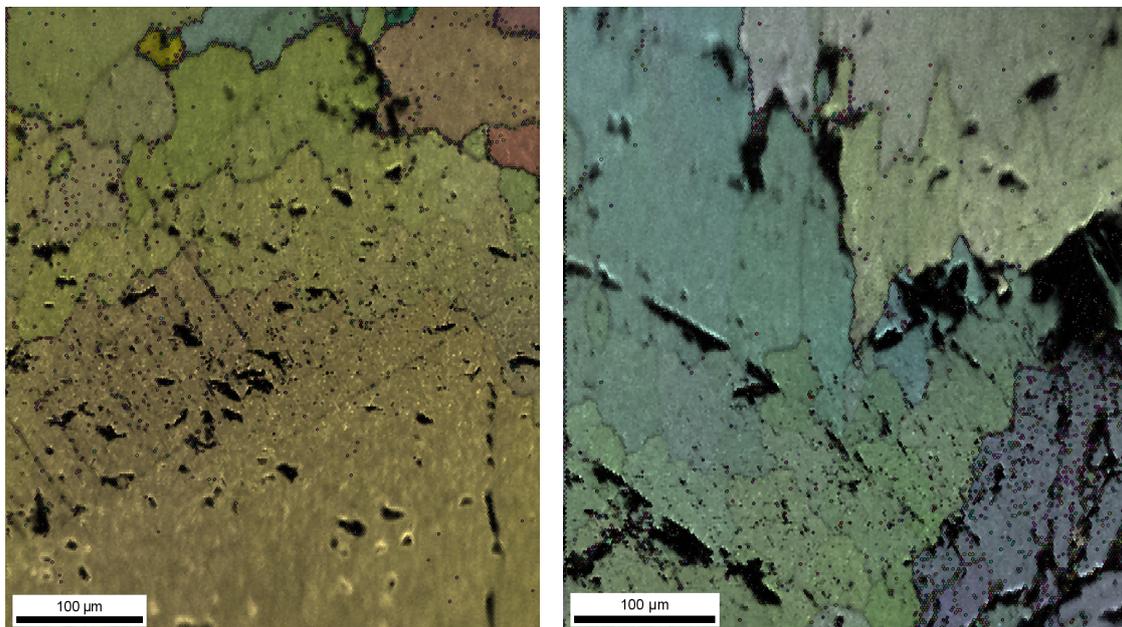


Abbildung 4.36: EBSD-Bilder von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$: Kartierung der Bildqualität von verschiedenen Bereichen der Probe (Bildausschnitte analog wie in Abbildung 4.35).

4.2.10 Vickers-Härte und elastomechanische Eigenschaften von Eisennitrid-Einkristallen

Die Härte wird an Einkristallen $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (synthetisiert wie in Unterabschnitt 4.2.5 beschrieben) und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$ (synthetisiert wie in Unterabschnitt 4.2.6 beschrieben) gemessen; die Präparation der Proben für die Härtemessungen ist in Abschnitt 2.12 beschrieben. Die Ergebnisse der Vickers-Härtemessungen sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Der Mittelwert für H_v von sechs Eindrücken bei 0,5 kg und von zwei Eindrücken bei 1,0 kg beträgt 7,4(19) GPa für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$. Für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$ beträgt der Mittelwert für H_v von fünf Eindrücken bei 0,5 kg und von fünf Eindrücken bei 1,0 kg 4,6(0,2) GPa. Die Kraft/Eindringkurven der Nanoindentierungsexperimente sind in Abbildung 4.39 und Abbildung 4.40 dargestellt. Die Mittelwerte der Nanoindentierungshärte H und des reduzierten elastischen Moduls E_r betragen 10,1(8) GPa und 178(11) GPa für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ und 8,5(6) GPa und 161(6) GPa für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$. Die Härte der synthetisierten $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ Einkristalle ist signifikant höher als die von reinem Eisen ($\sim 0,3 - 2$ GPa) und liegt im Bereich der Härte von Werkzeugstählen (bis zu 9 GPa) und nitridierter Stähle ($\sim 5 - 15$ GPa) [132, 133, 134, 135]. Die Härte von Proben $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1\pm x}$ verschiedener Zusammensetzung zeigt eine signifikante Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt. Die vergleichbar hohen Standardabweichungen der gemessenen Härte und des reduzierten elastischen Moduls von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ sind höchstwahrscheinlich auf die Anisotropie des untersuchten Materials zurückzuführen. Insbesondere E_r variiert in Abhängigkeit von den gemessenen Kristalliten von 165 bis 196 GPa. Die Orientierung der indentierten Kristalle ist in der Arbeit nicht bestimmt worden.

Zur Berechnung des Schermodul (G_0), des Young Modul/Elastizitätsmodul (E_0) und des Poissonschen Zahl/Querkontraktionszahl (ν_0) werden für das polykristalline $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ die experimentellen Werte von B_0 und E_r verwendet. Es werden die bekannten Gleichungen zwischen den isotropen Parametern E , B , G , ν , [125] nämlich:

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (4.1)$$

$$\nu = \frac{0,5(3B - 2G)}{(3B + G)} \quad (4.2)$$

in die Gleichung eingesetzt, die den reduzierten Elastizitätsmodul E_r definiert:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_0^2)}{E_0} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (4.3)$$

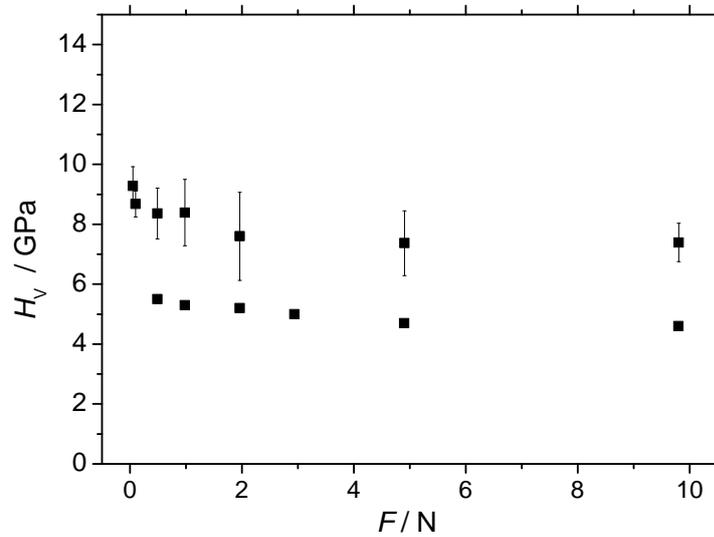


Abbildung 4.37: Vickers-Mikrohärte H_v von Kristallen $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (obere Meßreihe mit deutlich größerer Standardabweichung) und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$ (untere Meßreihe) als Funktion der angelegten Last.

wobei $E_i = 1141$ GPa der Young Modul und $\nu_i = 0,07$ die Poissonsche Zahl des Indentermaterials Diamant [51] sind. Es wird angenommen, dass der Mittelwert des mit Nanoindentation gemessenen reduzierten Elastizitätsmoduls von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ der von isotropen polykristallinen Materials ist. Bei Einsetzen von $B_o = 172(4)$ GPa und $E_r = 178(11)$ GPa ergeben sich für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ die Werte von $G_0 = 78(8)$ GPa für den Schermodul, $E_0 = 203(22)$ GPa für den Young Modul und $\nu_0 = 0,32(4)$ für die Poissonsche Zahl. Die elastischen Eigenschaften von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (Young-Modul, Schermodul und die Poissonsche Zahl) liegen in der Größenordnung von Eisen, weichen Stählen, Werkzeugstahl und rostfreien Stählen [132] und sind in Tabelle 4.18 aufgeführt. Der experimentelle Wert für den Young Modul ist um 20 % geringer als der aus den quantenmechanischen Berechnungen (243 GPa), während die Poissonsche Zahl innerhalb der Fehlergrenzen identisch ist (0,29) [136]. Während die Härte der verschiedenen Stähle und des Eisennitrids signifikant höher als die Härte von Eisen ist, zeigen der Young Modul, der Schermodul und die Poissonsche Zahl hingegen keinen strengen Bezug zu der Härte des Materials (Tabelle 4.18).

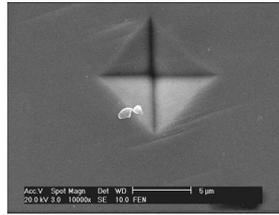


Abbildung 4.38: REM-Aufnahme eines Vickers-Eindrucks in einen Kristall $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ bei einer Last von 0,98 N.

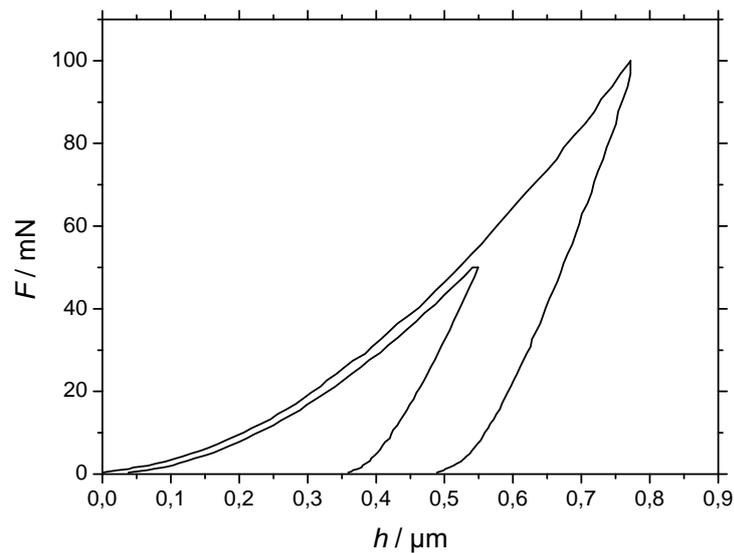


Abbildung 4.39: Last/Eindringkurve, $F(h)$, einer Nanoindentierung von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$.

Tabelle 4.18: Elastische Eigenschaften des Eisennitrid und von Eisen und verschiedenen Stählen [132].

	Young Modul GPa	Scherm modul GPa	Poissonsche Zahl
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$	203 ± 22	78 ± 8	$0,32 \pm 4$
Eisen	211,4	81,6	0,293
Weiche Stähle	208	81-82	0,27-0,3
Werkzeug Stähle	203,2	78,5	0,295
Edelstahl	215,3	83,9	0,283

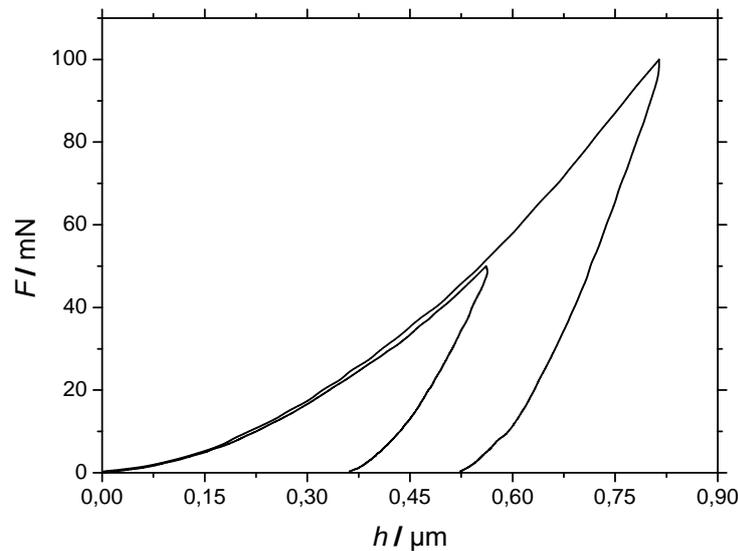


Abbildung 4.40: Last/Eindringkurve, $F(h)$, einer Nanoindentierung von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$.

4.3 Zusammenfassung

In Kapitel 4 wurden *in-situ* und *ex-situ* Untersuchungen von Eisennitriden unter hohen Drücken bzw. hohen Drücken und hohen Temperaturen vorgestellt. Phasenreine Precusoren ($\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,05}$ und $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$) wurden durch Nitridierung von Eisenpulver in Ammoniak bzw. Ammoniak/Wasserstoff-Gasmischungen für anschließende Hochdruck-Versuche synthetisiert. Mit *ex-situ* Hochdruck-Hochtemperatur-Versuchen bei 1600(200) K und 15(2) GPa in einer Vielstempel-Pressen mit einem beheizten 2-stufigen Walker-Modul (Typ: 6/8) sind zum ersten mal Eisennitrid-Einkristalle verschiedener Zusammensetzung aus dem weiten Homogenitätsbereich $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1\pm x}$ synthetisiert worden. Die Synthese erfolgt entweder aus $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,05}$ oder durch Phasenumwandlung aus $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ und $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$. Aus $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ entsteht in der Vielstempel-Pressen durch druckinduzierte Phasenumwandlung und anschließender Kristallisation $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,94}$ bzw. $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$. Bei *in-situ* Hochdruck-Untersuchungen in einer Diamantstempelzelle hat sich ab 17 GPa eine druckinduzierte Phasenumwandlung zu einer ϵ -artigen Phase angedeutet, die bei Zimmertemperatur jedoch kinetisch gehindert ist. $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ hat bei *in-situ* Hochdruck-Untersuchungen in einer Diamantstempelzelle bei Zimmertemperatur bis zu Drücken von 25 GPa kein Anzeichen für eine Phasenumwandlung gezeigt. Berechnungen der Gesamtenergie zeigen, dass die Strukturen für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,5}$ ($P312$) und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,5}$ ($P6_322$) in der Energie höher liegen als $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ und auch eine geringere Dichte aufweisen, so dass eine druckindu-

zierte Phasenumwandlung ausgeschlossen werden kann. Da bei *ex-situ* Versuchen in einer Vielstempelpresse bei $T = 1600$ K und $p = 15$ GPa eine Phasenumwandlung zu einer ϵ -artigen Phase stattfindet, ist die Phasenumwandlung vermutlich temperaturinduziert mit einer anschließenden Kristallisation zu $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,47}$.

In dem weiten Homogenitätsbereich von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1\pm x}$ findet sich folgende strukturelle Entwicklung: Für die Zusammensetzung $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$ mit einem wesentlich geringeren Stickstoff-Gehalt als $x = 0$ ist die Lage $2c$ unterbesetzt und die Lage $2b$ nur gering besetzt. Bei der Zusammensetzung $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,05}$, nahe der idealen Zusammensetzung $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, ist die Lage $2c$ nahezu vollständig besetzt, wobei ein wahrscheinlich Entropie-getriebener Transfer des Stickstoffs von der Lage $2c$ zu der Lage $2b$ von ungefähr 10 % existiert. Bei der Stickstoff-reichsten Zusammensetzung $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,47}$ ist die Lage $2c$ vollständig mit Stickstoff besetzt und die Lage $2b$ nahezu zu 50 %. Das Ausmaß der Entropie-getriebenen Unordnung mag von der thermischen Geschichte der Probe strukturell beeinflusst sein.

Die Kompressionsmodule der Eisennitride wurden mit Hilfe von *in-situ* Hochdruckuntersuchungen in einer Diamantstempelzelle ermittelt. Eine Anpassung der Murnaghan-Zustandsgleichung an die experimentellen Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte zu Werten von: $B_0 = 155,8(6)$ GPa mit $B'_0 = 4,23(6)$ für $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, $B_0 = 172(4)$ GPa mit $B'_0 = 5,7$ (fixiert) für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,05}$ und $B_0 = 162,1(8)$ GPa mit $B'_0 = 5,24(8)$ für $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$.

Die Produkte der Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung in der Vielstempelpresse sind metallisch glänzende Barren, die muscheligen Bruch zeigen. EBSD-Untersuchungen zeigen einkristalline Bereiche der Probe mit einer Größe von mehreren 100 μm Größe, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind und ähnliche Orientierungen benachbarten Kristallite, was auf eine Vorzugsorientierung in der gesamten Probe hindeutet.

Messungen der Vickers-Härte und Nanoindentation zeigen, dass die Eisennitrid-Einkristalle signifikant härter als reines Eisen sind und die Härte in dem Bereich von nitridierten Stählen liegt. Die Vickershärte wurde für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$ zu $4,6(0,2)$ GPa und für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,05}$ zu $7,4(1,9)$ GPa bestimmt. Die Härte ist bei verschiedenen Proben aus dem weiten Homogenitätsbereich von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1\pm x}$ signifikant abhängig vom Stickstoff-Gehalt, wobei die Härte mit steigendem Stickstoff-Gehalt ansteigt.

5 Synthese, Charakterisierung und Hochdruckverhalten von Eisencarbonitriden

5.1 Einleitung

Neben dem Nitrieren ist das Nitrocarburiere ein weiteres bedeutendes thermochemisches Wärmebehandlungsverfahren für Eisen und Stahl, das zur Bildung einer harten, verschleißfesten und korrosionsbeständigen Verbindungsschicht an der Probenoberfläche führt [113]. Während γ' -Fe₄N einen schmalen Homogenitätsbereich und nur eine geringe Löslichkeit für Kohlenstoff hat [92, 93], weist das ϵ -Eisennitrid einen breiten Homogenitätsbereich mit einer erheblichen Löslichkeit für Kohlenstoff auf [91, 92, 116, 137]. Die Kristallstrukturen der Eisencarbonitride basieren ebenso wie die der Eisennitride auf einer *hcp* der Eisen-Atome mit Stickstoff- und Kohlenstoff-Atomen in den Oktaederlücken. Das Nitrieren wird üblicherweise im Temperaturbereich von 500 bis 550 °C, das Nitrocarburiere vorzugsweise im Temperaturbereich von 550 bis 570 °C durchgeführt, das heißt unterhalb der binären/ternären eutektoiden Temperatur des Austenits [113]. Abbildung 5.1 zeigt das ternäre Fe–C–N Phasendiagramm bei 575 °C mit einer Erweiterung des Existenzbereiches des ϵ -Eisencarbonitrids durch den Einbau von Kohlenstoff bis zu Stickstoff-Gehalten von deutlich unter 7 Masse-% [113].

ϵ -Eisennitride mit Stickstoff in Oktaederlücken können unter CO-Zufuhr bei Temperaturen zwischen 500 °C und 575 °C carburiert werden, wobei Zementit (θ -Fe₃C) entsteht [138]. Zementit, mit Kohlenstoff-Atomen in trigonalen Prismen, kann unter NH₃-Zufuhr bei ähnlichen Temperaturen keinen Stickstoff aufnehmen [95]. In diesem Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung von ϵ -Eisencarbonitriden verschiedener Zusammensetzung beschrieben, die als phasenreine Precusoren für *in-situ* und *ex-situ* Hochdruckversuche eingesetzt werden sollen.

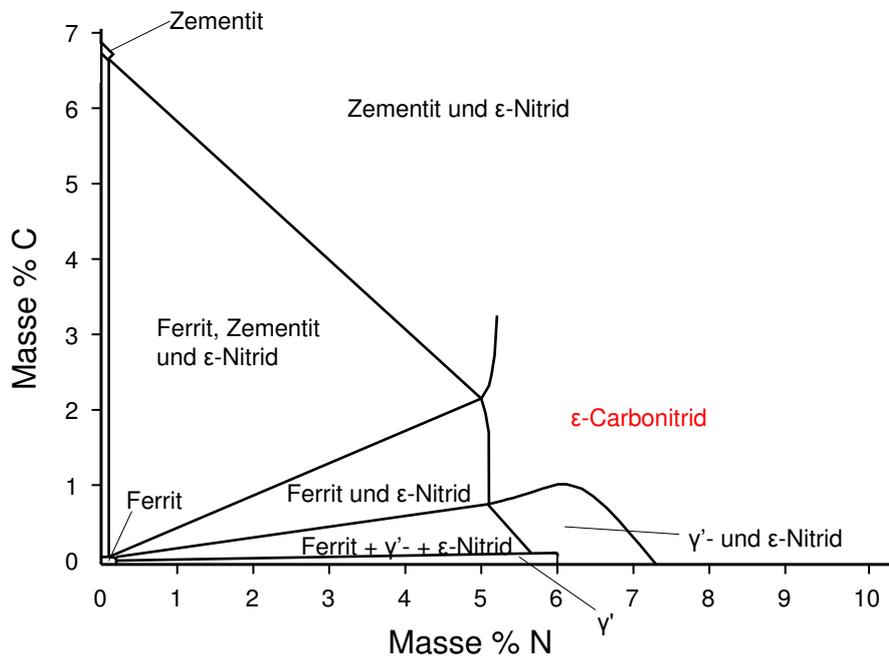


Abbildung 5.1: Fe-C-N Phasendiagramm (Schnitt bei 575 °C) [113]

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Synthese und Charakterisierung von Eisencarbonitriden

Die Synthese der Eisencarbonitride erfolgt in der Strömungsapparatur durch Carbonitridierung von feinteiligem Eisenpulver in einem Korundschiß bei 550 °C und 575 °C mit anschließender Ofenabkühlung durch Ofenabschaltung und verschiedenen Synthesedauern in einer Gasatmosphäre aus ausgewählten Ammoniak/Kohlendioxid-Gasmischungen. Bei den Synthesen wird ein konstanter Gesamtgasstrom von 30 sccm der Synthesegase Ammoniak und Kohlendioxid verwendet. Die Gasleitungen für NH_3 und CO_2 sowie das aus dem Ofen herausragende Teil des Strömungskopfes und der Blasenähler werden mit Heizschnüren und Reglern auf 120 °C beheizt, um eine Reaktion der Synthesegase zu Ammoniumcarbamat zuverlässig zu verhindern. Außerdem würde die Bildung von festem Ammoniumcarbamat die Gaszusammensetzung verändern und damit die Produktzusammensetzung beeinflussen. Nach der Synthese werden die ϵ -Eisencarbonitride für 24 h bei 100 °C in einen Trockenschrank gestellt, um möglicherweise in der Probe befindliches Ammoniumcarbamat durch sublimieren zu entfernen.

In einer ersten Reihe von Experimenten wird der Kohlendioxid-Anteil in der Gasmischung bei einer Temperatur von 550 °C und einer Synthesedauer von 10 h ausgehend von 1,5 sccm CO₂/28,5 sccm NH₃ auf 3,0 sccm CO₂/27,0 sccm NH₃ und 5,0 sccm CO₂/25,0 sccm NH₃ erhöht und nach der Synthese mit Röntgen-Pulverbeugung überprüft, ob die Produkte einphasige ϵ -Eisencarbonitride sind. Die röntgenographisch phasenreinen Produkte zeigen das typische Beugungsmuster der ϵ -artigen Carbonitride. Die Ergebnisse der chemischen Analyse zeigen, dass erst bei der Gaszusammensetzung von 5,0 sccm CO₂/25,0 sccm NH₃ ein nachweisbarer Einbau von Kohlenstoff von [$w(\text{C}) = 0,46 \pm 0,01$ %] erfolgt. Bei den Gaszusammensetzungen von 1,5 sccm CO₂/28,5 sccm NH₃ und 3,0 sccm CO₂/27,0 sccm NH₃ ist davon auszugehen, dass auch ein Einbau von geringen Mengen Kohlenstoff erfolgt ist, dieser aber unterhalb der Nachweisgrenze der chemischen Analyse von [$w(\text{C}) < \text{NWG}: 0,20$ %] liegt. Die Zusammensetzung des Eisencarbonitrids berechnet sich aus der chemischen Analyse zu $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,41}$ [$w(\text{N}) = 10,01 \pm 0,08$ %, $w(\text{C}) = 0,46 \pm 0,01$ %] und ist in Tabelle 5.1 mit den weiterem synthetisierten Carbonitriden aufgelistet. Die chemische Analyse erfolgt nur auf Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff und die Differenz zu 100 % entspricht dem Eisen-Gehalt. Alle angegebenen Werte sind Mittelwerte von drei voneinander unabhängig durchgeführten Messungen. Wasserstoff ist in allen Proben unterhalb der Nachweisgrenze ($w(\text{H}) \leq 0,008$ %) vorhanden. Sauerstoff liegt in einigen Proben¹ (Tabelle 5.1) unterhalb der Nachweisgrenze ($w(\text{O}) \leq 0,25$ %) und in einigen Proben² (Tabelle 5.1) mit einem maximalen Sauerstoff-Gehalt ($w(\text{O}) \leq 0,33$ %) vor. Da die Proben röntgenographisch phasenrein sind, ist die Bildung von Eisenoxiden auszuschließen. Der sehr geringe Sauerstoff-Gehalt ist als Anhaftung von Sauerstoff durch Physisorption an der sehr großen Oberfläche der sehr feinteiligen Probe zu interpretieren, oder als eine oberflächliche Oxidation des Pulvers, die in den Pulverdiffraktogrammen nicht detektiert werden kann. Ab einem Gasmischungsverhältnis von 7 sccm CO₂/23 sccm NH₃ tritt neben dem ϵ -Eisencarbonitrid Magnetit (Fe₃O₄) als Fremdphase auf (Abbildung 5.2), was auch von Firrao et al. [139] beobachtet wurde. Ein Gasmischungsverhältnis von 15 sccm CO₂/15 sccm NH₃ führt sogar zur Bildung von phasenreinem Magnetit. Um die Zusammensetzung der ϵ -Eisencarbonitride weiter zu variieren, wird die Synthesedauer bei einem konstanten Gasmischungsverhältnis von 24 sccm NH₃/6 sccm CO₂ bei 575 °C auf bis zu 96 h verlängert. Bis zu einer Synthesedauer von 68 h sind die ϵ -Eisencarbonitride röntgenographisch einphasig. Bei einer Synthesedauer von 96 h tritt neben dem ϵ -Eisencarbonitrid Zementit ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$) als Fremdphase auf (Abbildung 5.4). Un-

ter bestimmten Nitrocarburierungs-Bedingungen wird auch von der Bildung von θ -Fe₃C als zusätzlicher Phase [140], oder sogar als einziger Phase in den Verbindungsschichten von Eisen-Blechen berichtet [141]. Bei der Carbonitridierung von Eisenblechen bei 580 °C in NH₃/H₂/N₂/CO Gasmischungen beobachten Wöhrle et al. [142] eine Ausbildung der Mikrostruktur in mehreren Stufen: Zuerst wird eine Kohlenstoff-reiche Zementit-Phase gebildet, die nahezu kein Stickstoff enthält. Die Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht durchläuft danach mehrere Stufen mikrostruktureller Änderungen in Richtung Stickstoff-reicherer und Kohlenstoff-ärmerer ϵ - und γ' -Phasen.

Die Zusammensetzungen der Eisencarbonitride mit dem Synthesegas-Verhältnis von 24 sccm NH₃/6 sccm CO₂ bei den verschiedenen Synthesenzeiten berechnen sich aus der chemischen Analyse und sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Kohlenstoff wird von [$w(\text{C}) = 0,23 \pm 0,02$ %] bis zu maximal [$w(\text{C}) = 0,49 \pm 0,02$ %] eingebaut. Firrao et al. [139] synthetisierten Carbonitride mit CH₃OH als Kohlenstoffspender mit Kohlenstoff-Gehalten zwischen [$w(\text{C}) = 0,53$ %] und [$w(\text{C}) = 1,12$ %] und Leineweber et al. [116] mit CO₂ und CH₃OH in einem technischen Nitridierofen mit einem Kohlenstoff-Gehalt von [$w(\text{C}) = 1,8$ %]. Der Einbau von Kohlenstoff bei den eigenen Versuchen mit CO₂ als Kohlenstoff spendendes Gas ist nahezu unabhängig vom Gasmischungsverhältnis und der Synthesedauer.

Der maximale Stickstoff-Gehalt von ϵ -Fe₃N_{1+x} (ohne Anlegen eines externen Drucks) wurde zu $x = 0,48$ bei einer nur geringfügigen Temperaturabhängigkeit bestimmt und bei einer eigenen HP-HT-Synthese zu $x = 0,47$ (Unterabschnitt 4.2.7). Für größere Werte von x trennt ein Zweiphasenbereich die ϵ - und ζ -Phasen [90, 91, 116]. Für einige der synthetisierten ϵ -Eisencarbonitride sind die x -Werte geringfügig größer als der maximal für x bestimmte Wert von 0,48. Sie liegen allerdings noch in etwa im Rahmen der Standardabweichung und die zusätzliche Anwesenheit der ζ -Fe₂N Phase kann ausgeschlossen werden, da keine Reflexaufspaltungen und keine zusätzlicher Überstruktureflexe der ζ -Phase (bei ca. 11,8° und 14,4° mit Mo- $K_{\alpha 1} = 0,70930$ Å) vorhanden sind (Abbildung 5.3). Außerdem ist ζ -Fe₂N bei den Synthesetemperaturen von 550 °C und 575 °C nicht stabil (Abbildung 4.23) und eigene TG-Untersuchungen (Unterabschnitt 4.2.1/Abbildung 4.9) zeigen eine Zersetzung von ζ -Fe₂N unter Argon ab 440 °C.

Tabelle 5.1: Übersicht der synthetisierten ϵ -Eisencarbonitride mit Zusammensetzung und Synthese-Bedingungen. Sauerstoff liegt unterhalb der NWG¹ ($w(\text{O}) \leq 0,25\%$) oder mit maximal² ($w(\text{O}) \leq 0,33\%$) vor.

Zusammensetzung berechnet aus chemischer Analyse	chemische Analyse	Synthese-Bedingungen
¹ ϵ -Fe ₃ (N _{0,95} C _{0,05}) _{1,41}	[$w(\text{N}) = 10,01 \pm 0,08\%$, $w(\text{C}) = 0,46 \pm 0,01\%$]	NH ₃ : 25 sccm/CO ₂ : 5 sccm 550 °C, 10 h
² ϵ -Fe ₃ (N _{0,95} C _{0,05}) _{1,55}	[$w(\text{N}) = 10,96 \pm 0,34\%$, $w(\text{C}) = 0,49 \pm 0,02\%$]	NH ₃ : 24 sccm/CO ₂ : 6 sccm 575 °C, 24 h
² ϵ -Fe ₃ (N _{0,97} C _{0,03}) _{1,54}	[$w(\text{N}) = 11,10 \pm 0,03\%$, $w(\text{C}) = 0,34 \pm 0,01\%$]	NH ₃ : 24 sccm/CO ₂ : 6 sccm 575 °C, 30 h
¹ ϵ -Fe ₃ (N _{0,96} C _{0,04}) _{1,56}	[$w(\text{N}) = 11,14 \pm 0,11\%$, $w(\text{C}) = 0,37 \pm 0,02\%$]	NH ₃ : 24 sccm/CO ₂ : 6 sccm 575 °C, 36 h
² ϵ -Fe ₃ (N _{0,96} C _{0,04}) _{1,55}	[$w(\text{N}) = 11,07 \pm 0,29\%$, $w(\text{C}) = 0,38 \pm 0,02\%$]	NH ₃ : 24 sccm/CO ₂ : 6 sccm 575 °C, 42 h
¹ ϵ -Fe ₃ (N _{0,97} C _{0,03}) _{1,55}	[$w(\text{N}) = 11,20 \pm 0,23\%$, $w(\text{C}) = 0,23 \pm 0,02\%$]	NH ₃ : 24 sccm/CO ₂ : 6 sccm 575 °C, 68 h

Tabelle 5.2: Synthetisierte ϵ -Carbonitride aus der Literatur zum Vergleich. Synthesen von Firrao³ et al. [139] unter Laborbedingungen und eine Synthese in einem technischen Nitridierofen der Firma *Carl Gommann* von Leineweber⁴ et al. [116]. Firrao⁵ et al. [139] geben keine Informationen zu ihren verwendeten Gasmischungsverhältnissen.

Zusammensetzung berechnet aus chemischer Analyse	Synthese-Bedingungen
³ ϵ -Fe ₃ (N _{0,92} C _{0,08}) _{1,13}	⁵ NH ₃ / CH ₃ OH 702 °C, 7 h
³ ϵ -Fe ₃ (N _{0,93} C _{0,07}) _{1,24}	⁵ NH ₃ / CH ₃ OH 602 °C, 3 h
³ ϵ -Fe ₃ (N _{0,89} C _{0,11}) _{1,33}	⁵ NH ₃ / CH ₃ OH 502 °C, 5 h
⁴ ϵ -Fe ₃ (N _{0,80} C _{0,20}) _{1,38}	95,8 Vol. % NH ₃ /1,8 Vol. % CH ₃ OH 0,7 Vol. % CO ₂ /1,7 Vol. % N ₂ 580 °C, 3 Zyklen a 36 h

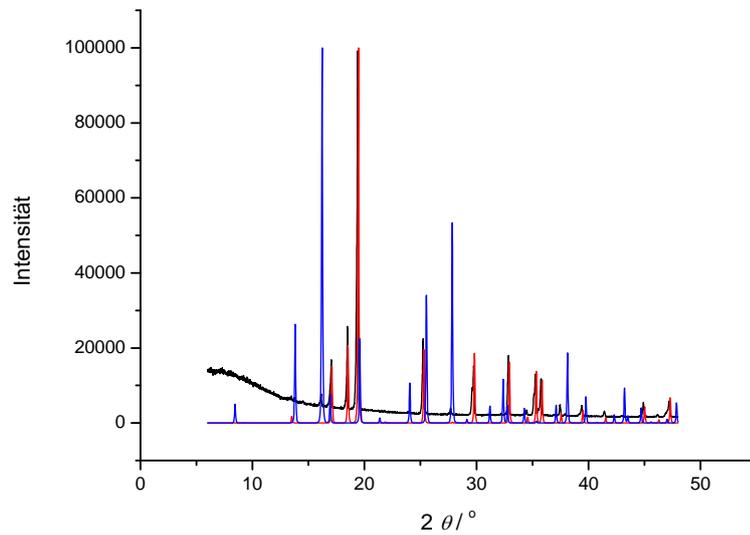


Abbildung 5.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ϵ -Eisencarbonitrid (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [116] und Magnetit (Fremdphase) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (blau) mit Daten aus [143].

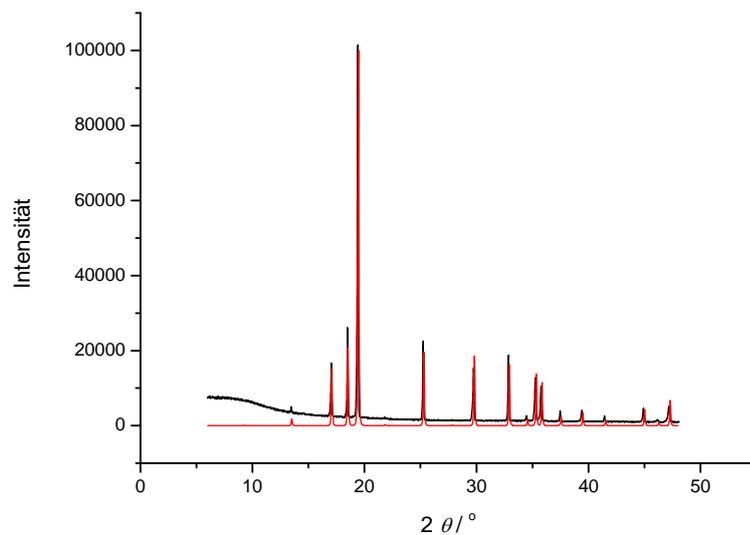


Abbildung 5.3: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ϵ - $\text{Fe}_3(\text{N}_{0,98}\text{C}_{0,02})_{1,48}$ (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [116].

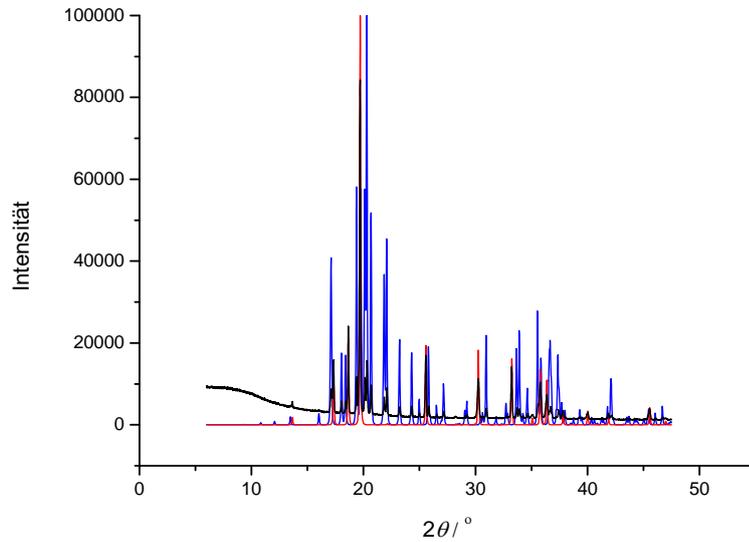


Abbildung 5.4: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ϵ -Eisencarbonitrid (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [116] und von Zementit (Fremdphase) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (blau) mit Daten aus [144].

Die verfeinerten Zellparameter für $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,41}$ mit $a = 4,7775(3) \text{ \AA}$, $c = 4,411(3) \text{ \AA}$ (Tabelle 5.3) sind ähnlich wie für ein ϵ -Eisencarbonitrid von Leineweber et al. [116] mit einem ähnlichen x -Wert von 1,38 aber einem höheren Kohlenstoff-Gehalt ($\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,80}\text{C}_{0,20})_{1,38}$ mit $a = 4,777 \text{ \AA}$, $c = 4,407 \text{ \AA}$). Die weiteren synthetisierten ϵ -Eisencarbonitride mit ihrer sehr ähnlichen Zusammensetzung (von $\text{N}_{0,97}\text{C}_{0,03}$ bis $\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05}$ und x -Werten von 1,54 bis 1,56) haben erwartungsgemäß ähnliche verfeinerte Zellparameter, die in Tabelle 5.3 aufgelistet sind. Der Gesamt-Gehalt von Kohlenstoff und Stickstoff aus der chemischen Analyse ist in

Tabelle 5.3: Verfeinerte Zellparameter und Zusammensetzung (berechnet aus chemischer Analyse) der synthetisierten Carbonitride.

Zellparameter	Zusammensetzung berechnet aus chemischer Analyse
$a = 4,7775(3) \text{ \AA}$, $c = 4,4111(3) \text{ \AA}$	$\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,41}$
$a = 4,7894(3) \text{ \AA}$, $c = 4,4152(3) \text{ \AA}$	$\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$
$a = 4,7903(2) \text{ \AA}$, $c = 4,4180(2) \text{ \AA}$	$\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,97}\text{C}_{0,03})_{1,54}$
$a = 4,7897(1) \text{ \AA}$, $c = 4,4170(2) \text{ \AA}$	$\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,96}\text{C}_{0,04})_{1,56}$
$a = 4,7917(3) \text{ \AA}$, $c = 4,4191(3) \text{ \AA}$	$\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,96}\text{C}_{0,04})_{1,55}$
$a = 4,7889(1) \text{ \AA}$, $c = 4,4181(2) \text{ \AA}$	$\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,97}\text{C}_{0,03})_{1,55}$

guter Übereinstimmung mit den verfeinerten Zellparametern, die größer als die von $(\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,80}\text{C}_{0,20})_{1,38}$ [116] sind und auch auf eine Gesamtbesetzung von $x = 1,5$ hindeuten.

5.2.2 Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten in zwei Modellen von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$

Zur Bestimmung und der Unterscheidung der leichten Elemente Stickstoff und Kohlenstoff werden Neutronenpulver-Diffraktogramme aufgenommen. Der geringe Kohlenstoff-Gehalt (Tabelle 5.1) liegt in einem Grenzbereich, der mit der Neutronenbeugung überhaupt noch zuverlässig detektierbar ist, da auch die Streulänge von Kohlenstoff ungefähr $1/3$ geringer als die von Eisen und Stickstoff ist ($b(\text{Fe}) = 0,95$ fm, $b(\text{N}) = 0,94$ fm, $b(\text{C}) = 0,66$ fm [84]), was die Bestimmung von Kohlenstoff zu einer Herausforderung macht. In den Neutronen-Diffraktogrammen ist neben dem ϵ -Eisencarbonitrid eine bisher unbekannte Fremdphase enthalten. Neben einigen Zusatzreflexen dieser Fremdphase, die andere Reflexlagen im Diffraktogramm als das ϵ -Eisencarbonitrid haben, überschneiden sich zwei stärkere Reflexe mit denen des ϵ -Eisencarbonitrids. Dies läßt den Versuch die Besetzung der beiden leichten Elementen zu verfeinern zu einer weiteren Herausforderung werden. Leineweber et al. [116] konnten bei einem einphasigen ϵ -Eisencarbonitrid mit einem deutlich höheren Kohlenstoff-Gehalt ($\text{N}_{0,80}\text{C}_{0,20}$) die Besetzungen von Kohlenstoff und Stickstoff nicht einzeln verfeinern und haben die Werte aus der chemischen Analyse bei der Verfeinerung fixiert, wobei sie Stickstoff und Kohlenstoff auf den Lagen gemeinsam mit einer gemittelten Streulänge verfeinert haben. Eine Rietveld-Verfeinerung des Stickstoff-Gehaltes von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ führt zu einem x -Wert von 1,37, der in recht guter Übereinstimmung mit dem ermittelten Wert aus der chemischen Analyse von 1,47 für $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ ist. Der Auslenkungsparameter der $2b$ -Lage von Stickstoff zeigt bei der Verfeinerung einen geringen negativen Wert, der andeuten könnte, dass Kohlenstoff diese Lage zusätzlich besetzt. Im weiteren Verlauf der Verfeinerung werden die Gehalte für Stickstoff und Kohlenstoff aus der chemischen Analyse als Summe für die beiden zu besetzenden Lagen $2b$ und $2c$ fixiert. Ebenso werden die B_{iso} -Werte für die zu besetzenden Lagen zusammen verfeinert. Der B_{iso} -Wert von Eisen wird ohne Kopplung verfeinert. Stickstoff ist auf der $2c$ -Lage mit 0,848(1) und auf der $2b$ -Lage mit 0,625(1) besetzt (Tabelle 5.4). Kohlenstoff hingegen zeigt auf der $2c$ -Lage eine negative Besetzung von -0,007(2) und auf der $2b$ -Lage eine geringe Besetzung von 0,085(2) (Tabelle 5.4). Die geringe negative Besetzung

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenpulverbeugungsdaten bei Zimmertemperatur und Umgebungsdruck von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ mit besetzter $2c$ -Lage für Kohlenstoff im Modell 1 in der Raumgruppe $P6_322$.

Zellparameter / Å:	$a = 4,7916(1)$	$c = 4,4148(1)$
Besetzungsfaktoren:	N1 auf $2c$ -Lage	0,848(1)
	C1 auf $2c$ -Lage	-0,007(2)
	N2 auf $2b$ -Lage	0,625(1)
	C2 auf $2b$ -Lage	0,085(2)
Auslenkungsparameter:	$B_{\text{iso}}(\text{Fe})$	0,52(6)
	$B_{\text{iso}}(\text{N}, \text{C})$	1,17(1)
Gütwerte / %:	R_{Bragg}	5,49
	R_{F}	5,52

der $2c$ -Lage ist physikalisch nicht sinnvoll und kann als Anzeichen interpretiert werden, dass diese Lage nicht mit Kohlenstoff besetzt ist. Die B_{iso} -Werte haben physikalisch sinnvolle Werte (Eisen: 0,52(6); Stickstoff und Kohlenstoff: 1,17(1)). In einem alternativen Modell 2 wird die $2c$ -Lage nicht durch Kohlenstoff besetzt. Der gesamte Kohlenstoff-Gehalt aus der chemischen Analyse wird auf die $2b$ -Lage gesetzt und der gesamte Stickstoff-Gehalt wird auf den Lagen $2b$ und $2c$ verteilt und gekoppelt verfeinert. Die B_{iso} -Werte von Stickstoff und Kohlenstoff auf der $2c$ -Lage werden ebenfalls gekoppelt verfeinert. Die B_{iso} -Werte von Eisen und Stickstoff auf der $2c$ -Lage werden ohne Kopplung verfeinert. Stickstoff ist auf der $2c$ -Lage mit 0,840(2) und auf der $2b$ -Lage mit 0,633(2) besetzt (Tabelle 5.5), was sehr ähnliche Besetzungen der Lagen sind wie in Modell 1 (Tabelle 5.4). Auch in diesem Modell 2 haben die B_{iso} -Werte physikalisch sinnvolle Werte (Fe: 0,52(6), Stickstoff auf der $2c$ -Lage: 1,21(16), Stickstoff und Kohlenstoff auf der $2b$ -Lage: 1,12(22)). Im Gegensatz zu einem stickstoffreichen ϵ -Eisennitrid einer ähnlichen Gesamtzusammensetzung $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,47}$ und einer Besetzung der $2c$ -Lage von 0,993 mit Stickstoff aus einer HT-HP-Synthese (Unterabschnitt 4.2.7) zeigt $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ eine geringere Besetzung der $2c$ -Lage mit Stickstoff von 0,840. Die aus der Verfeinerung berechneten Zusammensetzungen für Modell 1 von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,56}$ und Modell 2 von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ sind in sehr guter Übereinstimmung mit der aus der chemischen Analyse berechneten Zusammensetzung von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$.

ϵ -Eisennitride und ϵ -Eisencarbonitride sind Ferromagnete. Mit steigendem Stickstoff-Gehalt fällt bei $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ die Curie-Temperatur (T_{C}) von $T_{\text{C}} \approx 575$ K für $x = 0$ auf $T_{\text{C}} \approx 10$ K für $x = 0,48$ [90, 124, 145], so dass Intensitätsbeiträge der Reflexe durch koinzidierende magnetische Reflexe ausgeschlossen werden können. Auch wenn die Rietveld-Verfeinerungen des Modells 1 (mit besetzter $2c$ -Lage für

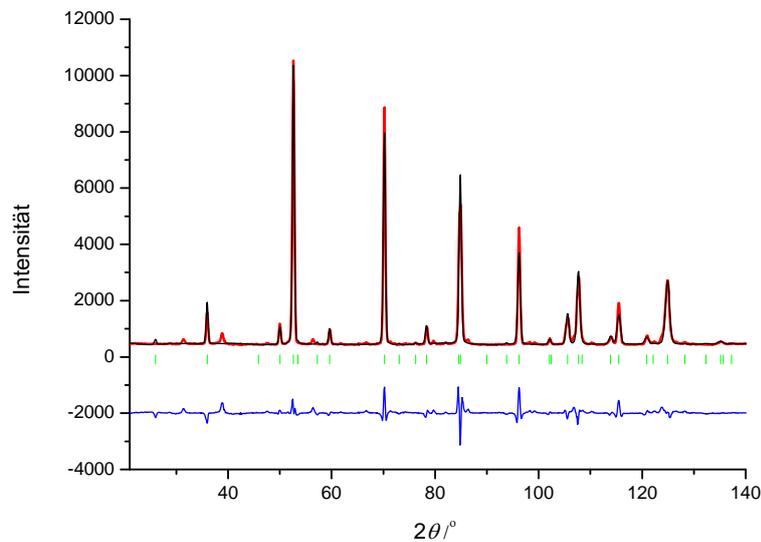


Abbildung 5.5: Graphische Darstellung der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten bei Zimmertemperatur und Umgebungsdruck von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ für das Modell 1 mit besetzter $2c$ -Lage für Kohlenstoff. Gemessenes Diffraktogramm (rot), berechnetes Diffraktogramm (schwarz), Positionen der möglichen Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

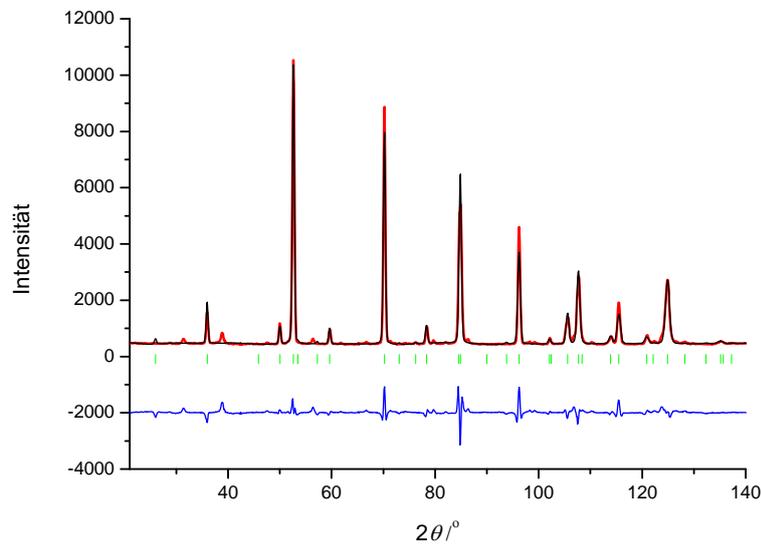


Abbildung 5.6: Graphische Darstellung der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten bei Zimmertemperatur und Umgebungsdruck von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ für das Modell 2 mit unbesetzter $2c$ -Lage für Kohlenstoff. Gemessenes Diffraktogramm (rot), berechnetes Diffraktogramm (schwarz), Positionen der möglichen Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenpulverbeugungsdaten bei Zimmertemperatur und Umgebungsdruck von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ mit unbesetzter $2c$ -Lage für Kohlenstoff im Modell 2 in der Raumgruppe $P6_322$.

Zellparameter / Å:	$a = 4,7916(1)$	$c = 4,4148(1)$
Besetzungsfaktoren:	N1 auf $2c$ -Lage	0,840(2)
	N2 auf $2b$ -Lage	0,633(2)
	C2 auf $2b$ -Lage	0,078 (fixiert)
Auslenkungsparameter:	$B_{\text{iso}}(\text{Fe})$	0,52(6)
	$B_{\text{iso}}(\text{N1})$	1,2(2)
	$B_{\text{iso}}(\text{N2}, \text{C2})$	1,1(2)
Gütwerte / %:	R_{Bragg}	5,37
	R_{F}	5,52

Kohlenstoff) und des Modells 2 (mit unbesetzter $2c$ -Lage für Kohlenstoff) sowohl virtuell als auch in den Gütwerten nahezu identisch sind (Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 sowie Tabelle 5.4 und Tabelle 5.5) ist das Modell 2 mit unbesetzter $2c$ -Lage und vollbesetzter $2b$ -Lage für Kohlenstoff das bevorzugte Modell, da die geringe negative Besetzung der Lage $2c$ für Kohlenstoff physikalisch nicht sinnvoll ist.

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

In Kapitel 5 wurden phasenreine Precusoren durch Carbonitridierung von Eisenpulver in Ammoniak/Kohlendioxid-Gasmischungen für anschließende Hochdruckversuche synthetisiert. Der Kohlenstoff-Gehalt ist nur geringfügig abhängig von den Ammoniak/Kohlendioxid-Gasmischungsverhältnissen und variiert innerhalb der Nachweisgrenze von $[w(\text{C}) = 0,23 \pm 0,02 \text{ \%}]$ bis zu maximal $[w(\text{C}) = 0,49 \pm 0,02 \text{ \%}]$. Bei einem festen Gasmischungsverhältnis von NH_3 : 24 sccm/ CO_2 : 6 sccm ist der Kohlenstoff-Gehalt nahezu unabhängig von der Synthesedauer und phasenreines ϵ -Eisencarbonitrid wurde bis zu einer Synthesedauer von 68 h synthetisiert. Der x -Wert variiert mit der Synthesedauer und erreicht ab einer Synthesedauer von 24 h den maximalen Wert von $x = 1,56$. Die verfeinerten Zellparameter sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für ähnliche Zusammensetzungen. Ab einer Synthesedauer von 96 h ist das Produkt nicht mehr phasenrein und enthält $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ (Zementit). Die Rietveld-Verfeinerungen der Neutronenbeugungsdaten von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ zeigen eine Besetzung von Stickstoff auf den Lagen $2c$ mit 0,840(2) und $2b$ mit 0,633(2) und von Kohlenstoff auf der Lage $2b$ mit 0,078 (fixiert).

Die aus der Verfeinerung berechnete Zusammensetzung beträgt $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$.

Mit *in-situ* und *ex-situ* Experimenten unter hohen Drücken bzw. hohen Drücken und Temperaturen soll zukünftig das Hochdruckverhalten und mögliche Phasenumwandlungen der ϵ -Eisencarbonitriden untersucht werden. Aus den Daten der *in-situ* Untersuchungen soll das Kompressionsmodul bestimmt werden. An Einkristallen aus der Synthese mit der Vielstempel-Pressen sollen Eigenschaften wie Vickers-Härte und elastomechanische Eigenschaften bestimmt und mit den Daten der ϵ -Eisennitride verglichen werden.

A Anhang

A.1 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃N_{1,39} und ζ -Fe₂N nach der TG

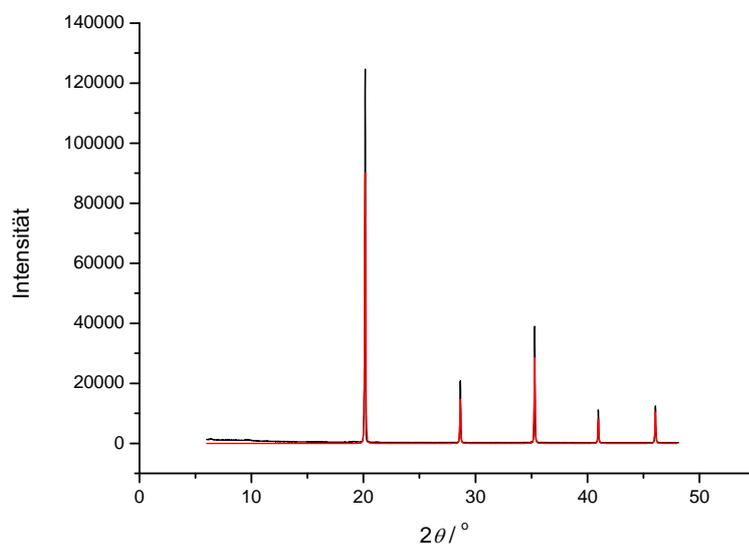


Abbildung A.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) von γ' -Fe₄N (schwarz) nach der TG in Ar-Atmosphäre bis 850 °C (Heizrate: 10 °Cmin⁻¹) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [146]. Reines Fe-Pulver ist als einzige Phase nach der TG in dem Diffraktogramm vorhanden.

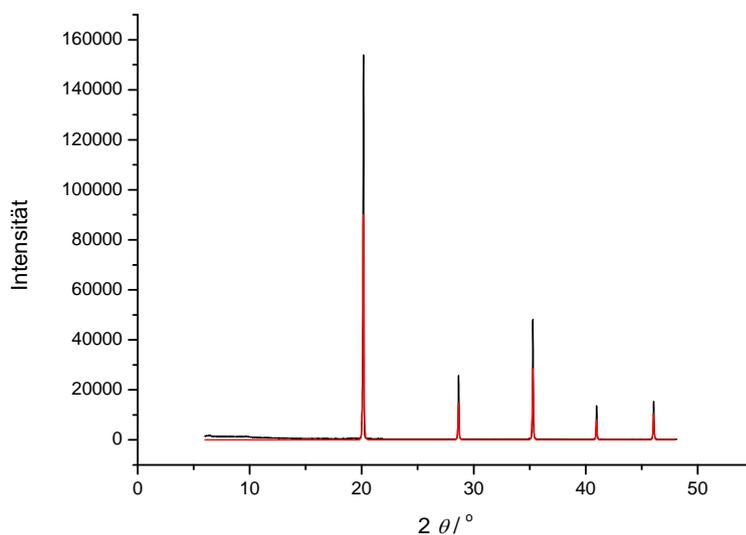


Abbildung A.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) von ϵ -Fe₃N_{1,39} (schwarz) nach der TG in Ar-Atmosphäre bis 850 °C (Heizrate: 10 °Cmin⁻¹) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [146]. Reines Fe-Pulver ist als einzige Phase nach der TG in dem Diffraktogramm vorhanden.

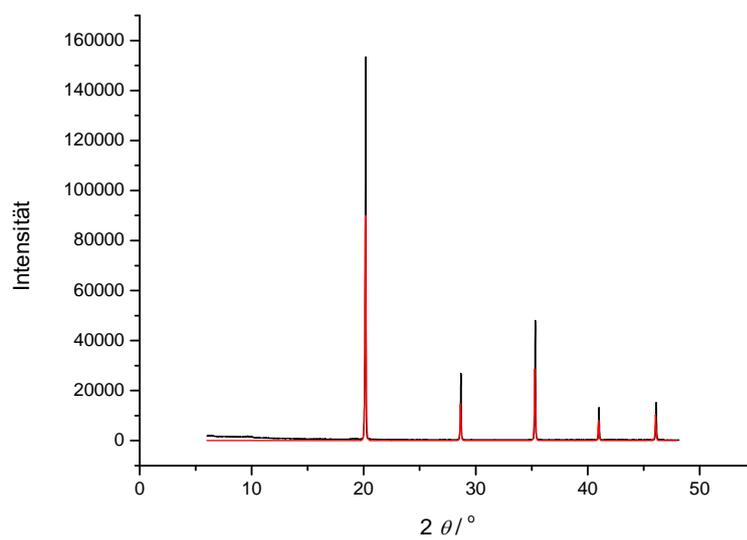


Abbildung A.3: Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ (schwarz) nach der TG in Ar-Atmosphäre bis $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (Heizrate: $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [146]. Reines Fe-Pulver ist als einzige Phase nach der TG in dem Diffraktogramm vorhanden.

Literaturverzeichnis

- [1] F.J. Disalvo, *Mater. Sci. Forum* **2000**, *383*, 325.
- [2] E. Kroke, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, *41*, 77.
- [3] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, A. Zerr, P.F. McMillan, G. Auffermann, Y. Prots, W. Bronger, R. Kniep, P. Kroll, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 987–1014.
- [4] A. Fry, *Stahl Eisen* **1923**, *43*, 1271–1279.
- [5] D. Andriamandroso, L. Fefilatiev, G. Demazeau, L. Fournes, M. Pouchard, *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19*, 1187–1194.
- [6] S. Nakamura, *MRS Bull.* **1997**, *22*, 29.
- [7] F.A. Ponce, D.P. Bour, *Nature* **1997**, *386*, 351.
- [8] O. Silvestri, *Poggendorfs Annalen der Chemie und Physik* **1867**, *157*, 165–172.
- [9] V.F. Buchwald, H.P. Nielsen, *Lunar and Planetary Science* **1981**, *12*, 112–14.
- [10] G. Tunell, J.J Fahey, F.W. Daugherty, G.V. Gibbs, *Neues Jahrb. Mineral.* **1977**, *Monatsh.*, 119–131.
- [11] G. Giester, W. Mikenda, F. Pertlik, *Neues Jahrb. Mineral.* **1996**, *Monatsh.*, 49–56.
- [12] G. Switzer, W.F. Foshag, K.J. Murata, J.J Fahey, *Am. Mineral.* **1953**, *38*, 1225–1234.
- [13] M.R. Lee, S.S. Russel, J.W. Arden, C.T. Pillinger, *Meteoritics Planet. Sci.* **1995**, *30*, 387.
- [14] C.A. Anderson, K. Keil, B. Mason, *Science* **1964**, *146*, 256.

- [15] F.A. Bannister, *Mineral. Mag.* **1941**, *26*, 36.
- [16] V.F. Buchwald, *Nature phys. Sci.* **1971**, *233*, 113.
- [17] J.F. Adler, Q. Williams, *J. Geophysical. Res.* **2005**, *110*, B01203.
- [18] MKS Instruments Deutschland GmbH, *Digitale Gasflussregler Typ 1179B/1479B/ 2179B und Digitaler Gasflussmonitor 179B*, 04/2009 Aufl., **2009**.
- [19] Ch. Bürkert GmbH & Co. KG, Mass Flow Controller, *Techn. Ber.*, **2011**.
- [20] P.W. Bridgman, *Proc. Roy. Soc. A* **1950**, *A203*, 1.
- [21] M.I. Eremets, *High Pressure Experimental Methods*, (Hrsg.: Oxford Science Publications), Oxford University Press, **1996**.
- [22] L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, V.V. Brazhkin, *High Pressure Res.* **2004**, *24*, 371.
- [23] D.J. Frost, B.T. Poe, G.G. Tronnes, C. Liebske, A. Duba, D.C. Rubie, *Phys. Earth Planet Inter.* **2004**, *143-144*, 507–514.
- [24] A. Yoneda, M. Kato, Y. Kozuki, H. Sawamoto, M. Mumazawa, R. Makino, *High Temp.-High Pressures* **1986**, *18*, 301–310.
- [25] D. Walker, M.A. Carpenter, C. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1020–1028.
- [26] D. Walker, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1092–1100.
- [27] A. Wosylus, Dissertation, TU Dresden, **2010**.
- [28] H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 330.
- [29] A.J. Stewart, W. van Westrenen, S.M. W, E. Melekhova, *High Pressure Res.* **2006**, *26*, 293–299.
- [30] A. Wosylus, U. Schwarz, L. Akselrud, M.G. Tucker, M. Hanfland, K. Rabia, C. Kuntscher, J. von Appen, R. Dronskowski, D. Rau, R. Niewa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1959–1968.
- [31] D.A. Young, *Phase diagram of the elements*, University of California Press, Berkeley, **1991**.
- [32] C.E. Weir, E.R. Lippincott, A. van Valkenburg, E.N. Bunting, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* **1959**, *63*, 55.

-
- [33] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774.
- [34] H.K. Mao, M.P. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 3276.
- [35] NETZSCH, *NETZSCH Proteus-Thermal Analysis* **2006**, Version 4.8.2.
- [36] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, B.G. Teubner Verlag, **2005**.
- [37] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2003**.
- [38] L. Achselrud, Image Integrator, Version 1.2, *Techn. Ber.*, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, **2005**.
- [39] L.G. Achselrud, P.Y. Zavalii, Yu.N. Grin, V.K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Woefel, *Mater. Sci. Forum* **1993**, *133-136*, 335–340.
- [40] F.D. Murnaghan, *Prog. Natl. Acad. Sci. USA* **1944**, *30*, 244–247.
- [41] Oxford-Diffraction, *CrysAlis RED* **1995-2006**, Version 1.171.
- [42] G. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, *SHELXS-97* **1985**.
- [43] G. Sheldrick, *SHELXL97-2* **1997**.
- [44] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, (Hrsg.: C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), B.G. Teubner Verlag, **2005**.
- [45] J. Rodriguez-Carvajal, *FullProf* **2001**.
- [46] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR* **2000**.
- [47] A.C. Larson, R.B. von Dreele, *Los Alamos National Laboratory Report* **2004**, 86–748.
- [48] B.H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210–213.
- [49] S. Kikuchi, *Jpn. J. Phys.* **1928**, *5*, 83.

- [50] E. Hornbogen, *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik, Metallen, Kunststoffen und Verbundwerkstoffen*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1983**, 142.
- [51] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1564.
- [52] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 3–20.
- [53] M.F. Doerner, W.D. Nix, *J. Mater. Res.* **1986**, *1*, 601.
- [54] C. Schenk, *MiKTEX 2.7* **2009**, open source.
- [55] LyX-Team, *LyX* **2009**, Version 1.6.5.
- [56] O.A. Mortan, *JabRef version 2.3.1* **2007**, General Public License.
- [57] K. Brandenburg, *Diamond* **1997-2006**, Version 3.1d.
- [58] OriginLab, *OriginPro 7.5G SR6* **2006**.
- [59] Microsoft, *Microsoft Office Excel 2003* **2003**.
- [60] STOE, *WinXPOW* **2003**, Version 2.0.8.
- [61] FindIt, *ICSD-Inorganic Crystal Structure Database* **2009**, Version 1.4.6.
- [62] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- [63] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- [64] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [65] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *55*, 11169–11186.
- [66] J.P. Perdew, K. Burke, M. Enzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [67] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [68] D.M. Borsa, D.O. Boerma, *Surf. Sci.* **2004**, *548*, 95–105 mit Referenzen, die hier zitiert werden.
- [69] D.M. Borsa, S. Grachev, C. Presura, D.O. Boerma, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1823.
- [70] R. Juza, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *239*, 282–287.

- [71] U. Zachwieja, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **1990**, *161*, 175–184.
- [72] J.E. Jorgensen, W.G. Marshall, R.I. Smith, J.S. Olsen, L. Gerwald, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 857–861 mit Referenzen, die hier zitiert werden.
- [73] Z. Cancarevic, J.C. Schön, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1167–1171.
- [74] W. Yu, L. Li, C. Jin, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 4661–4664.
- [75] L.X. Yang, J.G. Zhao, Y. Yu, F.Y. Li, R.C. Yu, C.Q. Jin, *Chin. Phys. Lett.* **2006**, *23*, 426–427.
- [76] J.G. Zhao, L.X. Yang, Y. Yu, S.J. You, J. Liu, C.Q. Jin, *Phys. Status Solidi* **2006**, *243*, 573–578.
- [77] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1982**.
- [78] J.G. Zhao, S.J. You, C.Q. Jin, *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 1521–1524.
- [79] P.W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 281–289.
- [80] R.E. Dinnebier, R. von Dreele, P.W. Stephens, S. Jelonek, J. Sieler, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 761–769.
- [81] J.E. Jorgensen, J. Staun Olsen, L. Gerward, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 279–284.
- [82] Ma. Guadalupe Moreno-Armenta, W. Lopez Perez, N. Takeuchi, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 166–172.
- [83] N. Matsuno, M. Yoshimi, S. Ohtake, T. Akahane, N. Tsudo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1978**, *45*, 1542–1544.
- [84] E. Prince, *International Tables for Crystallography Volume C, Third Edition*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Bosten/London, **2004**.
- [85] A. Leineweber, R. Niewa, H. Jacobs, W. Kockelmann, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2827–2834.
- [86] L.M. Corliss, N. Elliott, J.M. Hastings, *Phys. Rev.* **1960**, *117*, 929–935.
- [87] U. Hahn, W. Weber, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 12684–12693.

- [88] C. Despretz, *Ann. Chim. Phys.* **1829**, 42, 122.
- [89] C.L. Berthollet, L.J. Thénard, *Traite de Chimie* **1834**, 1, 434.
- [90] H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1987**, 8, 355–377 mit Referenzen, die hier zitiert werden.
- [91] K.H. Jack, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 404–411.
- [92] K.H. Jack, *Proc. Royal Soc. London A* **1948**, 195, 34–41.
- [93] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *J. Alloys Compd.* **1995**, 277, 10–17.
- [94] K.H. Jack, *Proc. Roy. Soc. A* **1951**, 208, 200–215.
- [95] D.H. Jack, K.H. Jack, *Mater. Sci. Eng.* **1973**, 11, 1–27.
- [96] D. Rechenbach, H. Jacobs, *J. Alloys Compd.* **1996**, 235, 15–22.
- [97] E.J. Mittemeijer, M.A.J. Somers, *Surface Engineering* **1997**, 13, 483.
- [98] M. Takahashi, H. Fuji, H. Nakagawa, S. Nasu, F. Kanamaru, *Proc. 6th Conf. Ferrites, Tokyo and Kyoto, Japan*, **1992**, 508.
- [99] S. Kikkawa, T. Yamamoto, K. Ohta, M. Takahashi, F. Kanamaru in, *The chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, (Hrsg.: S. T. Oyama), Blackie A & P Glasgow, **1996**.
- [100] K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Fujimori, *J. Alloys Compd.* **1993**, 201, 11–16.
- [101] K.H. Jack, *Proc. Roy. Soc.* **1951**, A208, 216–224.
- [102] T.K. Kim, M. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.* **1972**, 20, 492–494.
- [103] K. Nakajima, S. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 20, 92–94.
- [104] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 6637–6641.
- [105] R.M. Metzger, X. Bao, *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 6626–6631.
- [106] M.Q. Huang, W.E. Wallace, S. Shimizu, A.T. Pedziwiatr, R.T. Obermeyer, S.G. Sankar, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 6574–6576.
- [107] K.H. Jack, *J. Alloys Compd.* **1995**, 222, 160–166.

- [108] M. Takahashi, H. Shoji, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *208*, 145–157.
- [109] T. Saito, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 6514–6516.
- [110] N. Ishimatsu, Y. Ohishi, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Ito, H. Maruyama, S. Nasu, T. Kawakami, O. Shimomura, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A* **2001**, *467-468*, 1061.
- [111] C.L. Yang, M.M. Abd-Elmeguid, G. Michels, J.W. Otto, Y. Kong, D.S. Xue, F.S. Li and, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *151*, L19.
- [112] F. Li, Y. Kong, R. Zhou, C.L. Yang, M.M. Abd-Elmeguid, G. Michels, H. Micklitz, J.W. Otto, *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 753.
- [113] D. Liedtke, U. Baudis, J. Boßlet, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche, H.J. Spies, *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II Nitrieren und Nitrocarburieren*, Bd. 686 Kontakt & Studium, (Hrsg.: W.J. Bartz, E. Wippler), expert-verlag, **2007**.
- [114] E. Lehrer, *Z. Elektrochemie* **1930**, *36*, 383–392.
- [115] H.-J. Spies, H.-J. Berg, H. Zimdars, *Härterei-Techn. Mitt.* **2003**, *58*, 189–197.
- [116] A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, W. Kockelmann, *J. Alloys Compd.* **2001**, *316*, 21–38.
- [117] H.K. Mao, Y. Wu, L.C. Chen, J.F. Shu, A.P. Jephcoat, *J. Geophysical. Res.* **1990**, *95*, 21–37.
- [118] R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Hanfland M. Wessel, R. Dronskowski, D. Dzivenko, R. Riedel, U. Schwarz, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 392–398.
- [119] K.C. Creager, *Nature* **1992**, *356*, 309.
- [120] K.C. Creager, *Science* **1997**, *278*, 1284.
- [121] H.K. Mao, J. Xu, V.V. Struzhkin, J. Shu, R.J. Hemley, W. Sturhan, M.Y. Hu, E.E. Alp, L. Vocadlo, D. Alfe, G.D. Price, M.J. Gillan, M. Schwoerer-Böhning, D. Häusermann, P. Eng, G. Shen, H. Giefers, R. Lübbbers, G. Wortmann, *Science* **2001**, *292*, 914.
- [122] R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Wessel, R. Dronskowski, U. Schwarz, *J. Alloys Compd.* **2009**, *480*, 76–80.

- [123] H. Jacobs, J. Bock, *J. Less Common Met.* **1987**, *134*, 215–220.
- [124] A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, H. Schilder, W. Kockelmann, *J. Alloys Compd.* **1999**, *288*, 79.
- [125] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity, 2nd ed.*, Pergamon Press: London, **1975**.
- [126] R. Blachnik, *Taschenbuch für Physiker und Chemiker Teil 3*, (Hrsg.: D’Ans & Lax), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1998**.
- [127] M.A.J. Somers, B.J. Kooi, L. Maldzinski, E.J. Mittemeijer, A.A. van der Horst, A.M. van der Kraan, N.M. van der Pers, *Acta Mater.* **1997**, *45*, 2013.
- [128] T. Epicier, *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, (Hrsg.: R. Freer), Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Bosten/London, **1990**.
- [129] T. Liapina, A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, W. Kockelmann, *Acta Mater.* **2004**, *52*, 173.
- [130] N. Nishiyama, Y. Wang, M.L. Rivers, S.R. Sutton, D. Cookson, *Geophys. Res. Lett.* **2007**, *34*, L23304.
- [131] S. Merkel, M. Gruson, Y. Wang, N. Nishiyama, C. N Tomé, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **2012**, *20*, 1–17.
- [132] E.A. Brandes, G.B. Brook, *Smithells Metals Reference Book, 7th ed.*, Butterworth-Heinemann: Oxford, U.K., **1997**.
- [133] E. Oberg, F.D. Jones, H.L. Horton, H.H. Ryffel, *Machinery’s Handbook, 27th ed.*, Industrial Press: New York, **2004**.
- [134] T. Weber, L. de Wit, F. Saris, A. Königer, B. Rauschenbach, G. Wolff, S. Krauss, *S. Mater. Sci. Eng.* **1995**, *A199*, 205.
- [135] M. Guemaz, A. Moser, J.-J. Grob, R. Stuck, *Surf. Coat. Technol.* **1998**, *100*, 353.
- [136] T. Gressmann, A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, *Philos. Mag.* **2008**, *88*, 145.
- [137] F.K. Naumann, G. Langenscheid, *Arch. Eisenhüttenw.* **1965**, *36*, 677.

- [138] K.H. Jack, *Proc. Roy. Soc. London A* **1948**, *195*, 41.
- [139] D. Firrao, M. Rosso, G. Principi, R. Frattini, *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 1773.
- [140] M.A.J. Somers, E.J. Mittemeijer, *Surf. Eng.* **1987**, *3*, 123–37.
- [141] T. Gressmann, M. Nikolussi, A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, *Scripta. Mater.* **2006**, *55*, 723–26.
- [142] T. Wöhrle, A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, *Metall. Trans. A* **2012**, *43A*, 2012–2401.
- [143] W.H. Bragg, *Nature* **1915**, *95*, 561.
- [144] E.J. Fasiska, G.A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 463.
- [145] G.M. Chen, N.K. Jaggl, J.B. Butt, E.B. Jeh, L.H. Schwartz, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5326.
- [146] E.A. Owen, E.L. Yates, *Phil. Mag.* **1933**, *15*, 427–438.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strömungskopf der Synthese-Apparatur mit Beheizung für die Synthese der ϵ -Eisencarbonitride.	4
2.2	Massenflußregler (links) und Betriebssteuergerät (rechts) der Firma <i>MKS Instruments GmbH</i>	4
2.3	Schnittzeichnung (schematisch) mit Klapprohrofen, Quarzglasrohr mit Korundschiff und Probe, Gaseinlass.	5
2.4	Hydraulische Presse der Firma <i>Voggenreiter</i> zur Erzeugung der primären Preßkraft (Bildquelle: MPI CPfS, Dresden).	9
2.5	Schnittzeichnung des Walkermoduls mit dem Innenaufbau.	10
2.6	Zweistufiges Walker-Modul (Typ: 6/8) mit den 8 WC-Würfel.	10
2.7	Schnittzeichnung durch den MgO-Oktaeder mit seinem Innenaufbau ohne Thermoelement nach [28].	11
2.8	Schematische Darstellung einer Diamantstempelzelle.	13
2.9	Foto einer Membranstempelzelle, die in der Meßhalterung am ESRF für Röntgenbeugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung bei hohen Drücken eingesetzt ist.	14
2.10	Aufbau an der Beamline ID 09a am ESRF in Grenoble.	17
2.11	Paris-Edinburgh Zelle (eingesetzt in die Meßhalterung).	18
3.1	Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Normaldruck-Modifikation von Cu_3N	24
3.2	Elementarzellparameter von Cu_3N bei Temperaturen zwischen 20 K und 230 K.	25
3.3	DTA/TG-Messung für Cu_3N : DTA-Kurve (blau) und die TG-Kurve (schwarz) bei einer Heizrate von 10 K/min auf 773 K.	27
3.4	Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Normaldruck- Cu_3N vor (schwarz) und nach (rot) dem <i>in-situ</i> Experiment in der Vielstempel-Pressen bei ungefähr 9 GPa, aufgenommen mit $\text{Co-}K_{\alpha 1}$ Strahlung.	28

3.5	Kristallstrukturen von Cu_3N : (a) anti- ReO_3 -Strukturtyp, (b) primitiv tetragonale Übergangsstruktur nach Zhao et al. [78] und (c) tetragonal innenzentrierte Hochdruck-Struktur (graue Elementarzelle).	30
3.6	Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,413082 \text{ \AA}$) bei steigenden Drücken mit Helium als Druckmedium.	31
3.7	Änderung des Zellvolumens von Cu_3N mit steigendem Druck.	31
3.8	Vergleich der mit verschiedenen Druckmedien aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme für HP- Cu_3N	32
3.9	Diffraktogramm und Differenzkurve zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten von HP- Cu_3N im orthorhombischen Raumgruppentyp $Immm$ unter Verwendung eines phenomenologischen Verzerrungsmodells.	32
3.10	Tetragonal innenzentrierte Cu_3N -Teilstruktur im Raumgruppentyp $I4/mmm$	34
3.11	Neutronen Beugungsdiagramme (TOF in μs) von Cu_3N gemessen bei verschiedenen Drücken.	37
3.12	Gemittelte tetragonale Kristallstruktur der Hochdruck Modifikation von Cu_3N aus den experimentellen Daten.	37
3.13	Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten beispielhaft für einen Druck von 8,2 GPa.	39
3.14	Energie–Volumen-Diagramm (links) und Enthalpie–Druck-Diagramm (rechts) von LP- Cu_3N (inverser ReO_3 -Strukturtyp) und der vorgeschlagenen Hochdruck-Phase [30].	40
3.15	Tetragonales c/a -Verhältnis (links) und Bildungsenthalpie (relativ zu Normaldruck- Cu_3N , rechts) pro Formeleinheit in Abhängigkeit von dem Stickstoff-Gehalt [30].	41
3.16	ΔH – p Diagramm der geordneten Phasen Cu_{12}N_4 und Cu_{16}N_6 relativ zu dem Normaldruck- ReO_3 -Typ [30].	43
3.17	V – p Diagramm der geordneten Phasen Cu_{12}N_4 , Cu_{16}N_6 und Tiefdruck- Cu_3N [30].	44
3.18	Transmission $T(\omega) = I_s(\omega)/I_r(\omega)$ von Cu_3N bei Zimmertemperatur als Funktion des Drucks (oben) und die korrespondierende Absorption $A = \log_{10}(1/T)$ als Funktion des Drucks (unten) [30].	46
4.1	Phasendiagramm des binären Systems Fe–N nach [90, 91].	50

4.2	Lehrer-Diagramm [114] (schematische Darstellung) mit Grenzen der Eisenitrid-Phasen und Isokonzentrationslinien für die ϵ -Eisennitride (rot gepunktete Linien) [115].	53
4.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) von γ' -Fe ₄ N (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [93].	54
4.4	Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) von ϵ -Fe ₃ N _{1,39} (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [116].	54
4.5	Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) von ϵ -Fe ₃ N _{1,05} (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [116].	55
4.6	Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) von ζ -Fe ₂ N (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [96].	55
4.7	TG-Messung für γ' -Fe ₄ N.	56
4.8	TG-Messung für ϵ -Fe ₃ N _{1,39}	57
4.9	TG-Messung für ζ -Fe ₂ N	57
4.10	Druck–Volumen Daten von ϵ -Fe ₃ N.	59
4.11	c/a Verhältnis der hexagonalen Zellparameter von ϵ -Fe ₃ N als Funktion des Drucks.	59
4.12	Druck–Volumen Daten von γ' -Fe ₄ N.	61
4.13	Röntgen-Pulverdiffraktogramme von γ' -Fe ₄ N aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,425 \text{ \AA}$) bei verschiedenen Drücken.	62
4.14	Ausschnitt aus der Metaldichtung der Diamantstempelzelle bei 33,6 GPa mit dem inhomogenen, gepunkteten Bereich der Probe.	62
4.15	Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm ist bei 33,6 GPa im inhomogenen, gepunkteten Teil des Pulvers aufgenommen.	63
4.16	Druck–Volumen-Daten von ζ -Fe ₂ N.	65
4.17	Druckabhängigkeit der Zellparameter der orthorhombischen Elementarzelle von ζ -Fe ₂ N.	65
4.18	Röntgenpulverdiffraktogramme von ζ -Fe ₂ N aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,4310 \text{ \AA}$) bei verschiedenen Drücken in einer Diamantstempelzelle.	66
4.19	Ausschnitt aus dem Wasserfalldiagramm der Röntgenpulverdiffraktogramme von ζ -Fe ₂ N zur Verdeutlichung des Erhalts der ζ -typischen Ordnung bis zu Drücken von 25 GPa (Überstruktureflexe bei kleinen Winkeln und die Aufspaltung der Reflexe bei 18°).	66

4.20	Makrofoto eines Querschnitts durch das Tiegelmaterial mit der Probe und eines Bruchstücks von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ nach einer HP-HT Synthese.	68
4.21	Vergleich der Idealstruktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ (mitte) im Raumgruppentyp $P6_322$ und den Modellen für die Realstruktur der ϵ -Phase unter Berücksichtigung der Unordnung der Stickstoff-Lage und der Abweichung von der idealen Zusammensetzung.	70
4.22	Vergleich der COHPs für Stickstoff auf den verschiedenen Wyckoff-Positionen in $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ ($P6_322$).	74
4.23	Fe–N Phasendiagramm nach [90, 91] mit angedeuteter Phasenumwandlung (roter Pfeil).	76
4.24	Röntgenpulverdiffraktogramme (aufgenommen mit Mo- $K_{\alpha 1}$ Strahlung) von $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (schwarz) und dem Produkt (rot) der Hochtemperatur-Hochdruck-Behandlung in der Vielstempel-Pressen, das das für eine ϵ -Phase typische Beugungsmuster zeigt.	77
4.25	Energie–Volumen-Diagramm für das System $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N} + \text{Fe}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,75}$ und $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ aus quantenchemischen Berechnungen.	81
4.26	Enthalpiedifferenz–Druck-Diagramm für Fe_4N	81
4.27	Röntgenpulverdiffraktogramme (aufgenommen mit Co- $K_{\alpha 1}$ Strahlung) von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ und dem Produkt der Hochtemperatur-Hochdruck-Behandlung in der Vielstempel-Pressen.	82
4.28	Energie–Volumen-Diagramm für das System $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,5}$ aus quantenchemischen Berechnungen.	83
4.29	Kristallstrukturen von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,5}$ (links) in der geordneten Variante ($P312$) und $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ (rechts).	86
4.30	Mögliche Ordnungsvarianten von Stickstoff auf der Lage $2b$ (Raumgruppentyp $P6_322$) in $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ für $x = 0, 5$	87
4.31	REM-Bild eines Bruchstücks des einkristallinen Materials $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (Übersichtsaufnahme).	90
4.32	REM-Bild eines Bruchstücks des einkristallinen Materials $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (Ausschnittsvergrößerung).	90
4.33	REM-Bild eines Bruchstücks des einkristallinen Materials $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (Ausschnittsvergrößerung).	91
4.34	REM-Bild eines Bruchstücks des einkristallinen Materials $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (Ausschnittsvergrößerung).	91
4.35	EBSD-Bilder von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$: Kartierung der Kristallorientierungen von verschiedenen Bereichen der Probe.	92

4.36	EBSD-Bilder von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$: Kartierung der Bildqualität von verschiedenen Bereichen der Probe (Bildausschnitte analog wie in Abbildung 4.35).	92
4.37	Vickers-Mikrohärte H_v von Kristallen $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ (obere Meßreihe mit deutlich größerer Standardabweichung) und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$ (untere Meßreihe) als Funktion der angelegten Last.	94
4.38	REM-Aufnahme eines Vickers-Eindrucks in einen Kristall $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$ bei einer Last von 0,98 N.	95
4.39	Last/Eindringkurve, $F(h)$, einer Nanoindentierung von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08}$	95
4.40	Last/Eindringkurve, $F(h)$, einer Nanoindentierung von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,77}$	96
5.1	Fe–C–N Phasendiagramm (Schnitt bei 575 °C) [113]	99
5.2	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ϵ -Eisencarbonitrid (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [116] und Magnetit (Fremdphase) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (blau) mit Daten aus [143].	103
5.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,98}\text{C}_{0,02})_{1,48}$ (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [116].	103
5.4	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ϵ -Eisencarbonitrid (schwarz) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [116] und von Zementit (Fremdphase) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (blau) mit Daten aus [144].	104
5.5	Graphische Darstellung der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten bei Zimmertemperatur und Umgebungsdruck von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ für das Modell 1 mit besetzter $2c$ -Lage für Kohlenstoff. Gemessenes Diffraktogramm (rot), berechnetes Diffraktogramm (schwarz), Positionen der möglichen Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).	107
5.6	Graphische Darstellung der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten bei Zimmertemperatur und Umgebungsdruck von $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N}_{0,95}\text{C}_{0,05})_{1,55}$ für das Modell 2 mit unbesetzter $2c$ -Lage für Kohlenstoff. Gemessenes Diffraktogramm (rot), berechnetes Diffraktogramm (schwarz), Positionen der möglichen Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).	107

A.1	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von γ' -Fe ₄ N (schwarz) nach der TG in Ar-Atmosphäre bis 850 °C (Heizrate: 10 °Cmin ⁻¹) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [146]. Reines Fe-Pulver ist als einzige Phase nach der TG in dem Diffraktogramm vorhanden.	111
A.2	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ϵ -Fe ₃ N _{1,39} (schwarz) nach der TG in Ar-Atmosphäre bis 850 °C (Heizrate: 10 °Cmin ⁻¹) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [146]. Reines Fe-Pulver ist als einzige Phase nach der TG in dem Diffraktogramm vorhanden.	111
A.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ζ -Fe ₂ N (schwarz) nach der TG in Ar-Atmosphäre bis 850 °C (Heizrate: 10 °Cmin ⁻¹) mit unterlegtem berechneten Diffraktogramm (rot) mit Daten aus [146]. Reines Fe-Pulver ist als einzige Phase nach der TG in dem Diffraktogramm vorhanden.	112

Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Chemikalien mit Angabe zu Hersteller und der Reinheit	6
3.1	Kristallographische Daten von Cu_3N .	38
3.2	Vergleich zwischen experimentell und theoretisch erhaltenen Eigenschaften von LP- Cu_3N und der vorgeschlagenen tetragonalen Hochdruck-Struktur.	40
3.3	Berechnete Zellparameter und Bildungswärme für die aussichtsreichsten geordneten Verbindungen Cu_3N und $\text{Cu}_3\text{N}_{1,125}$ in Bezug zu LP- Cu_3N [30].	41
4.1	Übersicht der synthetisierten Eisennitride mit Zusammensetzung und Synthese-Bedingungen.	53
4.2	Kristallstrukturdaten von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ für Verfeinerungen in den Raumgruppen $P312$ und $P6_322$.	72
4.3	Parameter der Kristallstruktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,08(2)}$ für Verfeinerungen im Raumgruppentyp $P312$	73
4.4	Parameter der Kristallstruktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,20(2)}$ für Verfeinerungen im Raumgruppentyp $P6_322$.	73
4.5	Ausgewählte Bindungsabstände (Å) von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ für Verfeinerungen in den Raumgruppentypen $P312$ und $P6_322$ im Vergleich.	73
4.6	Resultate der Gesamt-Energien und weiterer Eigenschaften für $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,1}$.	74
4.7	Relative Energien bei der Besetzung zusätzlicher Oktaederlücken in $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ mit Stickstoff-Atomen in der hdP von Eisen in $P6_322$ (links) und $P312$ (rechts).	74
4.8	Kristallstrukturdaten von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,94(2)}$ und $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,97(2)}$ für Verfeinerungen in den Raumgruppen $P312$ und $P6_322$.	79
4.9	Parameter der Kristallstruktur von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{0,94(2)}$ für Verfeinerungen in der Raumgruppe $P312$.	79

4.10	Parameter der Kristallstruktur von ϵ -Fe ₃ N _{0,97(2)} für Verfeinerungen in der Raumgruppe $P6_322$	80
4.11	Ausgewählte interatomare Abstände (Å) in ϵ -Fe ₃ N _{0,94(2)} für Verfeinerungen in $P312$ und $P6_322$ im Vergleich.	80
4.12	Relative theoretische Bildungsenthalpien, relatives Volumen, Kompressionsmodul B_0 von Fe ₄ N; der erste experimentelle Parameter von B_0 wird von [17] und der zweite von [112] angegeben. Die ersten Werte für den Kompressionsmodul (überschrieben mit 1) beziehen sich auf Berechnungen mit der PAW-PBE-GGA Näherung die zweiten (mit 2 überschrieben) beziehen sich auf die US-GGA-PP Methodik.	80
4.13	Ergebnisse der Gesamtenergie-Berechnungen verschiedener Kristallstruktur-Modelle für ζ - und ϵ -artiges Fe ₂ N im Raumgruppentyp $Pbcn$ als Referenzpunkt für Enthalpie und Volumen.	85
4.15	Kristallstrukturdaten von ϵ -Fe ₃ N _{1,47(1)}	86
4.16	Parameter der Kristallstruktur von ϵ -Fe ₃ N _{1,47(1)} . Die Werte für die Auslenkungsparameter U sind in Å ² angegeben.	87
4.17	Zusammensetzung verschiedener ϵ -Eisennitride aus den HP-HT Versuchen in der Vielstempel-Pressen berechnet aus den Zellparametern.	88
4.18	Elastische Eigenschaften des Eisennitrid und von Eisen und verschiedenen Stählen [132].	95
5.1	Übersicht der synthetisierten ϵ -Eisencarbonitride mit Zusammensetzung und Synthese-Bedingungen. Sauerstoff liegt unterhalb der NWG ¹ ($w(O) \leq 0,25$ %) oder mit maximal ² ($w(O) \leq 0,33$ %) vor.	102
5.2	Synthetisierte ϵ -Carbonitride aus der Literatur zum Vergleich. Synthesen von Firrao ³ et al. [139] unter Laborbedingungen und eine Synthese in einem technischen Nitridierofen der Firma <i>Carl Gommann</i> von Leineweber ⁴ et al. [116]. Firrao ⁵ et al. [139] geben keine Informationen zu ihren verwendeten Gasmischungsverhältnissen.	102
5.3	Verfeinerte Zellparameter und Zusammensetzung (berechnet aus chemischer Analyse) der synthetisierten Carbonitride.	104
5.4	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenpulverbeugungsdaten von ϵ -Fe ₃ (N _{0,95} C _{0,05}) _{1,55} mit besetzter $2c$ -Lage für Kohlenstoff im Modell 1 in der Raumgruppe $P6_322$	106
5.5	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenpulverbeugungsdaten von ϵ -Fe ₃ (N _{0,95} C _{0,05}) _{1,55} mit unbesetzter $2c$ -Lage für Kohlenstoff im Modell 2 in der Raumgruppe $P6_322$	108