

Orbitale Beiträge zur Magnetisierung in linearen Magneten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

Tanita Johanna Ballé

Augsburg, September 2019



„Equipped with his five senses, man explores the universe around him and calls the adventure science.“

(Edwin P. Hubble)

Gutachter:

Dr. Anton Jesche

Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda

Beginn der Promotion am: 01.05.2016

Eingereicht am: 06.09.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 04.12.2019

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Grundlagen	5
1.1. Magnetismus	5
1.2. Ungequenchte orbitale Momente	11
1.3. Verbindungen mit 3d-Übergangsmetallen in linearer Koordination	16
2. Methoden	19
2.1. Probenherstellung	19
2.1.1. Flusszüchtung	19
2.1.2. Tiegelrotationsverfahren	24
2.1.3. Festkörperreaktionen	27
2.2. Strukturelle Charakterisierung	30
2.2.1. Laue-Rückstreu-Methode	30
2.2.2. Röntgenpulverdiffraktometrie	31
2.2.3. Inductively-Coupled-Plasma Optical-Emission-Spektroskopie (ICP-OES)	31
2.3. Physikalische Charakterisierung	32
2.3.1. Magnetisierungsmessungen	32
2.3.2. Spezifische Wärmekapazität	35
3. Ergebnisse	37
3.1. $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$	37
3.1.1. $T = \text{Mn, Co}$	37
3.1.2. $T = \text{Mn}$	40
3.1.3. $T = \text{Co}$	46
3.2. $\text{Li}_{4-x}\text{T}_x\text{SrN}_2$	50
3.2.1. $T = \text{Mn}$	50
3.2.2. $T = \text{Fe}$	56
3.2.3. $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$	60
3.3. $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$	64
3.4. $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$	70
3.5. $\text{K}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$	75
3.5.1. K_2NiO_2	76
3.5.2. $\text{K}_4\text{Ni}_3\text{O}_6$	78
3.6. $\text{RbNa}_2\text{NiO}_2$ und $\text{Li}_5\text{Br}_2\text{N}$	82

3.7. Gegenüberstellung der Systeme	83
4. Zusammenfassung und Ausblick	91
A. Verwendete Elemente und Verbindungen	95
Literaturverzeichnis	102
Danksagung	103

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
DC	direct current
FC	field-cooled
f.u.	formula unit (Formeleinheit)
ICP-OES	Inductively-coupled-plasma optical-emission-spektroskopie
L(S)DA	lokale (Spin-)Dichte-Approximation
MAE	Magnetocrystalline Anisotropy Energy
MPMS	Magnetic Property Measurement System
PPMS	Physical Property Measurement System
RKKY	Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida
SOC	Spin-Orbit-Coupling (Spin-Bahn-Kopplung)
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
ZFC	zero-field-cooled

Einleitung

Über Jahrtausende hinweg wurde der Fortschritt der Menschheit in erster Linie durch gesellschaftliche Veränderungen vorangetrieben. Seit Beginn der Industrialisierung jedoch ist ein anderer Faktor in den Vordergrund gerückt: die Entwicklung neuer Technologien. Diese haben unsere Gesellschaft entscheidend verändert und dieser Prozess hält noch immer an. Die Welt von morgen entsteht in den Laboren von heute. Eine bedeutende Rolle spielen dabei auch magnetische Materialien. Harte Magnete finden bereits ein breites Anwendungsgebiet. Von der einfachen Kompassnadel, die in China schon vor über 2000 Jahren benutzt wurde, über die magnetische Kühlung bis hin zur hochdichten Datenspeicherung. Das Streben nach dem atomaren Bit ist auch ein Streben nach der Verbesserung von magnetischen Materialien. Für eine dauerhafte Speicherung von Informationen sind hohe Koerzitivfelder notwendig, da diese die Stabilität der magnetischen Momente gewährleisten, auch in Anwesenheit von entgegengesetzt gerichteten Magnetfeldern. Erst diese Stabilität würde hochdichte und dauerhafte Datenspeicherung und die Nutzung des physikalischen Limits, des atomaren Bits, möglich machen [1].

Harte Magnete bewerkstelligen außerdem Bewegung ohne Kontakt, wodurch Verschleiß von Bauteilen und Energieverlust durch Reibung minimiert werden. Wenn sich räumlich schnell ändernde Magnetfelder gebraucht werden, bieten sie die vielleicht einzige praktikable Lösung [2].

Wichtige Anwendungen von Hartmagneten finden sich aber auch noch in vielen anderen Bereichen. Genutzt werden sie in Motoren jeder Größe, von Armbanduhren bis hin zu industriellen Großgeräten [2]. Durch Generatoren sind sie ein zentraler Bestandteil erneuerbarer Energien. In Windkraftanlagen, Elektroautos und durch Kühlschränke, deren Funktion auf dem magnetokalorischen Effekt beruht, machen sie die Gesellschaft unabhängig von fossilen Brennstoffen und anderen umweltschädlichen Substanzen. Damit zeigt die Verbesserung von magnetischen Materialien eine Lösung der Energiekrise auf [3].

Ein besonderes Augenmerk bei der Entwicklung neuartiger magnetischer Materialien wird dabei neuerdings auch auf seltenerdfreie Stoffe gelegt. Aus ökonomischer Sicht besteht das Problem, dass seltene Erden derzeit fast ausschließlich in nur einem einzigen Land abgebaut werden und der Markt dadurch abhängig von politischen Entwicklungen wird [3]. Aus physikalischer Sicht gilt das Argument, dass seltenerdbasierte Stoffe die Grenzen des Möglichen noch nicht völlig ausnutzen. *3d*-übergangsmetallbasierte Materialien dagegen unterliegen typischerweise einem *Orbital Quenching* genannten Effekt, der ihre effektiven magnetischen Momente verkleinert. Ein perfekter Hartmagnet würde die magnetische Stabilität der *3d*-übergangsmetallbasierten Materialien mit den ungequenchten orbitalen Momenten der seltenerdbasier-

ten Verbindungen kombinieren.

Tatsächlich existieren bereits $3d$ -übergangsmetallbasierte Materialien, in denen der Effekt des Orbital Quenching nicht auftritt. In dieser Arbeit ausführlich behandelt wird $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$. In dieser Verbindung werden ungequenchte orbitale Momente und das bisher höchste Koerzitivfeld von 11,6 T beobachtet [4]. Zurückgeführt werden diese Eigenschaften auf eine Besonderheit in der Kristallstruktur: Fe tritt in linearer Koordination mit N auf.

Das Ziel dieser Arbeit war es den dahinter stehenden Mechanismus besser zu verstehen. Dazu wurde systematisch nach Verbindungen mit $3d$ -Übergangsmetallen in linearer Koordination gesucht und die Grenzen und Bedingungen getestet, unter denen dieses strukturelle Motiv ungequenchte orbitale Momente und magnetische Anisotropie verursacht.

Zum besseren Verständnis der Hintergründe wird dazu zunächst in Kapitel 1.1 über Magnetismus im Allgemeinen berichtet, bevor in Kapitel 1.2 genauer auf den Mechanismus der magnetischen Anisotropie in Fe-dotiertem Li_3N eingegangen wird. Kapitel 1.3 beschäftigt sich mit weiteren für die Untersuchungen in Frage kommenden Materialien.

Anschließend wird in Kapitel 2 beschrieben, wie die Proben zunächst hergestellt (Kapitel 2.1), anschließend auf ihre strukturellen Eigenschaften (Kapitel 2.2) und schließlich auf ihre physikalischen Eigenschaften (Kapitel 2.3) hin untersucht wurden.

In Kapitel 3 wird die Frage im Vordergrund stehen, ob alle untersuchten Verbindungen trotz ihrer zahlreichen Unterschiede ungequenchte orbitale Momente und magnetische Anisotropie aufweisen.

Zunächst werden dazu weitere $3d$ -Übergangsmetalldotierungen von Li_3N betrachtet, um das volle Potential dieses Materials zu ergründen (Kapitel 3.1). Dotierungen gleichzeitig mit Mn und Co sollen die Grenzen der in Referenz [5] durchgeführten Rigid-Band-Approximation testen (Kapitel 3.1.1). $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ -Proben mit hohem Mn-Gehalt ($x \leq 0,88$) wurden hergestellt, um die viel diskutierte Frage zu untersuchen, ob das System bei ausreichend hohem Mn-Gehalt metallisch wird (Kapitel 3.1.2). Um den Einfluss von Li-Vakanzen genauer untersuchen zu können, wurde eine Probe mit niedrigem Co-Gehalt ($x=0,007$) hergestellt und versucht Li-Vakanzen nachträglich einzufügen (Kapitel 3.1.3).

Im Anschluss folgt in Kapitel 3.2 die Untersuchung des strukturell ähnlichen Materials Li_4SrN_2 . Dieses konnte ebenfalls mit $3d$ -Übergangsmetallen dotiert werden, sodass diese lineare Koordination aufweisen. Im Gegensatz zu Li_3N beinhaltet diese aber keine perfekten 180° -Winkel. Hier wird untersucht, bis zu welchem Grad die perfekt lineare Koordination tatsächlich notwendig ist. Gleichzeitig soll an diesen Materialien geprüft, welchen Einfluss das Vorliegen mehrerer $\cdots\text{N}-\text{T}-\text{N}\cdots$ -Ketten ($T = \text{transition metal}$, Übergangsmetall) hat, die senkrecht zueinander stehen.

In Kapitel 3.3 wird $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ ($AE = \text{Sr, Ca}$) betrachtet und der Frage nachgegangen, ob Fe für den Mechanismus notwendig ist und was passiert, wenn man es durch Co ersetzt. Auch in diesem Material liegen zueinander senkrechte $\cdots\text{N}-\text{T}-\text{N}\cdots$ -Ketten vor. Außerdem wird durch den Vergleich der Sr- mit der Ca-Verbindung der Einfluss der Gitterparameter auf die magnetischen Eigenschaften untersucht.

Mit $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ wird in Kapitel 3.4 eine neue Materialklasse betrachtet. Dort liegt als Übergangsmetall Fe vor, allerdings ist es nicht dotiert, sondern stattdessen in nahezu vollständiger Besetzung in die Struktur integriert. Während es weiterhin in linearer Koordination vorliegt, bilden sich in diesem Fall keine Ketten, sondern lediglich Hanteln aus, die als strukturelles Motiv aber ausreichen sollten. Innerhalb des Materials befinden sich zwei Arten von Hanteln, die sich in ihrem Winkel zu den kristallografischen Achsen unterscheiden.

In Kapitel 3.5.1 wird mit der Verbindung K_2NiO_2 untersucht, ob es möglich ist, den direkten Nachbarn der Übergangsmetalle zu ersetzen. Bei diesem handelt es sich in allen anderen Verbindungen um N, jedoch sollte eine Ersetzung durch O auf die Bedingung des linearen Moleküls keinen Einfluss haben.

Schließlich werden in Kapitel 4 die Ergebnisse zusammengefasst.

1. Grundlagen

Um die Zusammenhänge, insbesondere in Kapitel 3, besser verständlich zu machen, werden in diesem Kapitel zunächst einige der relevanten physikalischen Grundlagen erörtert (Kapitel 1.1). Anschließend werden in Kapitel 1.2 chronologisch die Verbindungen und Befunde dargestellt, die zur Entwicklung der Fragestellung dieser Arbeit führten. In Kapitel 1.3 werden allgemein Verbindungen aufgelistet, die zu ihrer Beantwortung in Frage kommen.

1.1. Magnetismus

Als Einführung werden zunächst die Grundlagen des Magnetismus erörtert. Gängige Nachschlagewerke hierzu sind Referenz [6] und [7]. Die Ausführungen stützen sich im Wesentlichen auf Referenz [6] und [8]. Weitere Quellen werden an entsprechender Stelle ausgewiesen.

Magnetismus wird durch magnetische Momente verursacht. In dieser Arbeit werden ausschließlich die magnetischen Momente von Elektronen betrachtet. In anderem Zusammenhang sind zum Beispiel die magnetischen Momente von Neutronen wichtig, um die magnetische Struktur einer Probe zu bestimmen.

Ein einzelnes freies Elektron hat ein magnetisches Moment von

$$1\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}, \quad (1.1)$$

wobei e die Elementarladung und m_e die Elektronenmasse darstellen. Eine typische Einheit für die *Magnetisierung* einer Probe ist das auch als bohrsches Magneton bezeichnete μ_B . Die Magnetisierung ist eine messbare Eigenschaft makroskopischer Körper. Sie setzt sich aus den magnetischen Momenten aller im Festkörper vorhandenen Elektronen und deren Wechselwirkungen zusammen. Auch Atomkerne können dazu beitragen, doch aufgrund ihrer größeren Masse ist dieser Beitrag so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

Das magnetische Moment eines Atoms besteht daher in erster Linie aus den Spins und den Bahndrehimpulsen (*orbitalen Momenten*) seiner Elektronen. Eine erste empirische Beschreibung, wie man aus der Kenntnis der Elektronenkonfiguration eines Elements dessen magnetisches Moment berechnet, lieferte im Jahr 1925 F. Hund in den nach ihm benannten hundschen Regeln [9]. Sie beschreiben, in welcher Reihenfolge die entarteten Energieniveaus mit gleicher Bahndrehimpulsquantenzahl l besetzt werden:

1. Grundlagen

- (1) Jedes Orbital wird zuerst mit einem Elektron besetzt, sodass die Coulomb-Abstoßung minimiert wird, da Elektronen gleichen Spins sich in unterschiedlichen Orbitalen befinden. Dadurch wird der Gesamtspin S maximiert.
- (2) Anschließend wird der Gesamtbahndrehimpuls L maximiert. Auch dadurch kann eine Minimierung der Coulomb-Abstoßung erreicht werden.
- (3) Schließlich ergibt sich der Gesamtdrehimpuls J als $|L - S|$ für eine weniger als halb gefüllte Schale und $|L + S|$ für eine mehr als halb gefüllte Schale.

Die ersten beiden Regeln betrachten S und L unabhängig voneinander, erst durch die dritte Regel wird die *Spin-Bahn-Kopplung* (engl. „Spin-orbit-coupling“, SOC) eingeführt, die die Wechselwirkung von Spin und Bahndrehimpuls beschreibt.

In realen Materialien stellt sich die Situation meist komplexer dar. Für Festkörper wurde das Konzept der Kristallfeldaufspaltung entwickelt. Die Wirkung der benachbarten Ionen im Kristall auf das betrachtete magnetische Ion wird als Potential („Kristallfeld“) genähert. J. H. Van Vleck erklärt das Prinzip in seiner Nobelpreisrede aus dem Jahr 1978 [10]:

„The basic idea of the crystalline field potential is an extremely simple one, namely that the magnetic ion is not just exposed to the applied magnetic field but experiences in addition a static field which is regarded as an approximate representation of the forces exerted on it by other atoms in the crystal.“

Ein Beispiel, wie benachbarte Atome auf magnetische Momente Einfluss nehmen können, bietet das strukturelle Motiv einer $\cdots\text{N}-\text{Co}-\text{N}\cdots$ Kette, wie sie später noch eine Rolle spielen wird. Wie in Abbildung 1.1 schematisch gezeigt, überlappt das stark negative $2p_z$ -Orbital des N-Atoms mit dem $3d_{z^2}$ -Orbital des Co-Atoms. Dadurch wird dieses aufgrund der Coulomb-Abstoßung im Vergleich zu den restlichen $3d$ -Orbitalen in seiner Energie erhöht.

Die Größe der Kristallfeldaufspaltung kann stark variieren. In Verbindungen mit $4f$ -Elementen spielt sie im Vergleich zur Spin-Bahn-Kopplung meist eine untergeordnete Rolle. Typische Werte für die Kristallfeldaufspaltung betragen hier 1 - 10 meV. In Verbindungen mit $3d$ -Elementen dagegen kann sie einen stärkeren Einfluss als die Spin-Bahn-Kopplung haben und weist meist Werte von etwa 1 eV auf. Als Folge hat das Kristallfeld in Verbindungen mit $3d$ -Elementen einen stärkeren Einfluss auf die Position der Energieniveaus als die 3. hundsche Regel [11]. Aus diesem Grund wird der Gesamtdrehimpuls J nicht länger durch diese bestimmt und stattdessen der Bahndrehimpuls L minimiert. Diesen Effekt bezeichnet man als *Orbital Quenching*. Es bewirkt, dass das magnetische Moment vieler Verbindungen mit $3d$ -Elementen relativ klein ist, weil der orbitale Anteil darin „gequencht“ ist und verschwindet. Bei Cu^{2+} -Ionen (gemessen in einem Salz) nimmt das effektive magnetische Moment, μ_{eff} , faktisch den Wert $1,83 \mu_{\text{B}}$ an und liegt damit sehr nahe an $1,73 \mu_{\text{B}}$, die unter Vernachlässigung von L den hundschen Regeln zufolge erwartet werden. Gleichzeitig weicht μ_{eff} aber stark von dem unter Einbeziehung von L erwarteten Wert von $3,55 \mu_{\text{B}}$ ab.

Der Einfluss der Kristallfeldaufspaltung hängt neben der Kristallstruktur auch von der Ordnungszahl des betrachteten Elements ab. Typischerweise nimmt die Kristallfeldaufspaltung

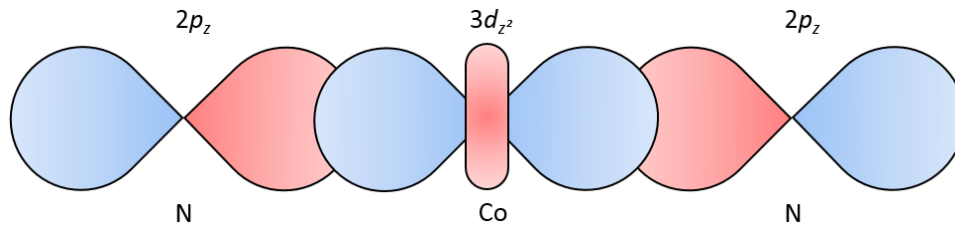


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der Orbitalstruktur einer N-Co-N-Hantel.

graduell ab, wenn die Ordnungszahl steigt. Da SOC mit der Ordnungszahl stärker wird, ist ein orbitales Moment nur im Extremfall vollständig gequencht oder ungequencht. Ein anschauliches Bild, warum das Kristallfeld in $3d$ -Systemen einen stärkeren Einfluss hat wie in $4f$ -Systemen, liefert der radiale Anteil der Wellenfunktion der Orbitale: Die $3d$ -Orbitale sind im Vergleich zu den $4f$ -Orbitalen räumlich stärker ausgedehnt und ihre Wechselwirkung mit benachbarten Atomen daher stärker (Seite 79 in Referenz [7]).

Ausgangspunkt bei der Beschreibung magnetischer Ordnung soll hier ein beliebiges Material sein, das keine ungepaarten Elektronen und damit auch keine magnetischen Momente besitzt. Das heißt, die einzelnen Elektronen tragen zwar magnetische Momente, aber selbst innerhalb eines Ions kompensieren sich diese. In diesem Fall tritt das Phänomen des *Diamagnetismus* auf. Entsprechend der lenzschen Regel wird das System versuchen ein angelegtes Magnetfeld zu kompensieren und einen kleinen und negativen Beitrag zur Magnetisierung liefern, dessen Betrag linear mit zunehmendem Magnetfeld steigt.

Hat man im Gegensatz zum Diamagnetismus ungepaarte Elektronen vorliegen, ohne dass diese bereits magnetisch ordnen, spricht man von *Paramagnetismus*. Die magnetischen Momente im Kristall sind zufällig ausgerichtet und ihre Wechselwirkungen untereinander sind vernachlässigbar. Ohne ein angelegtes magnetisches Feld kann keine Magnetisierung gemessen werden, weil sich die zufällig verteilten magnetischen Momente gegenseitig kompensieren. Wird dagegen ein magnetisches Feld angelegt, können sie sich ausrichten, was zu einem positiven linearen Anstieg der Magnetisierung mit diesem führt. Dem Magnetfeld entgegen wirken die thermischen Fluktuationen, weshalb die Magnetisierung in einem konstanten äußeren Magnetfeld bei steigender Temperatur sinkt.

Sobald eine magnetische Wechselwirkung eine Rolle spielt, kann es zu einer spontanen Magnetisierung des Materials ohne äußere Einflüsse und zu magnetischer Anisotropie kommen. In einem *Antiferromagneten* sind die Spins benachbarter Atome unterhalb der Ordnungstemperatur, T_N , antiparallel zueinander ausgerichtet. Diese Temperatur wird auch als Néel-Temperatur bezeichnet. Je nach Kristallstruktur kann es zu komplizierten Konfigurationen aus mehreren Untergittern kommen. Sind diese Untergitter unterschiedlich gewichtet, kompensieren sich die entgegengesetzt ausgerichteten Spins nicht länger und man spricht von *Ferrimagnetismus*.

Für diese Arbeit besonders relevant ist der einfachste Fall ferromagnetischer Ordnung: Tritt *Ferromagnetismus* auf, zeigen alle magnetischen Momente in eine Richtung. Faktisch bilden

sich in ferromagnetischen Proben meist Domänen aus. Innerhalb einer Domäne liegt eine einheitliche Magnetisierung vor, doch zeigt sie bei benachbarten Domänen in unterschiedliche Richtungen. Ferromagnetismus tritt analog zum Antiferromagnetismus unterhalb einer Ordnungstemperatur T_C auf, die dort als Curie-Temperatur bezeichnet wird. Unterteilt werden Ferromagnete in weiche und harte Magnete. Weiche Magnete zeichnen sich dadurch aus, dass ein kleines äußeres magnetisches Feld ausreicht, um alle Spins auszurichten, typischerweise weniger als einige mT. Solche Materialien haben ein sehr kleines Koerzitivfeld und werden zum Beispiel in Transformatoren genutzt. Gegenüber anderen Materialien haben sie den Vorteil starke magnetische Felder erzeugen zu können, die sich leicht umpolen lassen.

Daneben gibt es harte Magnete, die sich durch hohe Remanenzen und Koerzitivfelder auszeichnen. Sie finden eine breite technische Anwendung. Angefangen bei der Datenspeicherung über das Feld der erneuerbaren Energien bis hin zu Lautsprechern, wird mittlerweile auch die Verwendung für magnetische Kühlung entwickelt [3].

Im Gegensatz zu einem freien Ion, kann in vielen Festkörpern eine ausgeprägte *Anisotropie* der Magnetisierung beobachtet werden. Für diese gibt es vier Ursachen:

- (1) Das Kristallfeld koppelt wie oben beschrieben über die orbitalen Momente und die Spin-Bahn-Kopplung an die Spins. Das resultierende magnetische Moment erhält infolgedessen eine Vorzugsrichtung. Spins alleine können nicht an das Kristallgitter koppeln und daher impliziert eine vorhandene magnetische Anisotropie normalerweise $L \neq 0$.
- (2) Punkt (1) gilt jedoch nur unter der Annahme, dass bei der Spin-Bahn-Kopplung lediglich Terme erster Ordnung von Bedeutung sind. Zu magnetischer Anisotropie kann es auch dann kommen, wenn Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden müssen. Ist dies der Fall, koppeln die Spins über die Spin-Bahn-Kopplung auch dann an das Kristallfeld, wenn auf Grund gequenchter orbitaler Momente $L = 0$ gilt. Beispielsweise könnte rechnerisch $L = 2$ gelten, aber L wäre gequencht und daher nicht messbar (Seite 95 in Referenz [7]).
- (3) Daneben gibt es die sogenannte *Formanisotropie*. Man beobachtet unterschiedliche Magnetisierungen, abhängig von der Geometrie der Probe. Ist beispielsweise ein äußeres magnetisches Feld entlang einer Stabachse orientiert, zeigt ein langer dünner Stab bei ansonsten gleichen Materialeigenschaften ein höheres Messsignal, wie ein kurzer dicker Stab. Diese Eigenschaft von Festkörpern wird als *Demagnetisierungseffekt* bezeichnet und ist besonders relevant in Nanopartikeln und dünnen Schichten.
- (4) In Ausnahmefällen kann auch die magnetische Wechselwirkung zu magnetischer Anisotropie führen. In erster Näherung bestimmt diese die Ausrichtung von magnetischen Momenten relativ zueinander, nicht aber ihre Ausrichtung relativ zum Kristallgitter. In $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ (siehe Kapitel 3.3) gibt das Kristallfeld eine Ausrichtung senkrecht zur N-Co-N-Achse vor. Da zwei zueinander senkrechte N-Co-N-Achsen in der Struktur vorhanden

sind, kann hier ferromagnetische Wechselwirkung nur dann zu ferromagnetischer Ordnung führen, wenn die magnetischen Momente sich entlang der dritten Raumrichtung einstellen.

Um die magnetische Ordnung und Anisotropie besser charakterisieren zu können, wird an dieser Stelle auf übliche Messgrößen eingegangen. Es werden zwei grundlegende Vorgehensweisen vorgestellt: Die Messung der Abhängigkeit der Magnetisierung von einem äußeren Magnetfeld und von der Temperatur. Beide können bei ausreichend großen Einkristallen auch richtungsabhängig gemessen werden, sodass die magnetische Anisotropie direkt sichtbar wird. Die magnetische Feldabhängigkeit einer Magnetisierung, M , wird üblicherweise in Einheiten von μ_B pro Atom angegeben. Legt man an eine Probe mit beliebig ausgerichteten magnetischen Momenten ein äußeres magnetisches Feld an, so werden diese sich graduell darin ausrichten, sodass die Energie des Systems nach

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.2)$$

minimiert wird. Wird das magnetische Feld beliebig groß, werden schließlich alle magnetischen Momente ausgerichtet sein und die sogenannte *Sättigungsmagnetisierung*, μ_{sat} , ist erreicht. Diese berechnet sich nach

$$\mu_{\text{sat}} = gJ\mu_B, \quad (1.3)$$

wobei J der Gesamtdrehimpuls und g der Landé-Faktor ist. Der Landé-Faktor ist ein Gewichtungsfaktor zwischen Spin und orbitalem Moment. Für $J = L$ nimmt er den Wert 1 an, für $J = S$ den Wert 2.

Die magnetische Anisotropie entscheidet über die Ausrichtung der magnetischen Momente entlang einer bestimmten Richtung. Ist das Magnetfeld stark genug, richten sich die Spins auch entlang der „ungünstigen“ Achse bis zur Sättigung aus. Das Magnetfeld, das dafür nötig ist, dass in beiden Richtungen Sättigung eintritt, wird als *Anisotropiefeld*, H_{ani} , bezeichnet. Zusammen mit der Sättigungsmagnetisierung lässt sich über

$$E_{\text{ani}} \approx 0,5\mu_{\text{sat}}\mu_0 H_{\text{ani}} \quad (1.4)$$

der Energieunterschied zwischen den beiden Richtungen abschätzen, wobei es sich bei μ_0 um die magnetische Feldkonstante im Vakuum handelt. Diese Energie wird englisch als *Magneto-crystalline Anisotropy Energy* (MAE) bezeichnet und ist ein Maß für die Stärke der magnetischen Anisotropie. Sie befindet sich üblicherweise in der Größenordnung μeV , kann aber auch bis zu einigen meV groß werden. In Kapitel 1.2 wird als Beispiel für eine hohe MAE $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ ausführlich behandelt [12].

Hat ein Kristall eine ausgezeichnete Achse (wie die c -Achse in einer hexagonalen oder tetragonalen Struktur), spricht man im Englischen von einem *Easy-Axis*- oder *Easy-Plane*-System, abhängig davon, ob μ_{sat} parallel oder senkrecht zur ausgezeichneten Achse mit steigendem externen Magnetfeld schneller erreicht wird. Je nach Art der magnetischen Anisotropie kann es schwerer oder leichter sein, eine aufmagnetisierte Probe wieder zu demagnetisieren. Entlang

der magnetisch harten Achse kann eine Probe ihre Magnetisierung beibehalten, auch in einem entgegengesetzt ausgerichteten externen Magnetfeld. Der Wert, den die Magnetisierung im Nullfeld annimmt, bezeichnet man als *Remanenz*, B_R , und das Magnetfeld, bei dem die Magnetisierung das Vorzeichen wechselt, als *Koerzitivfeld*, H_C . In einem magnetisch harten Material ist das Koerzitivfeld größer, wie in einem magnetisch weichen Material.

Wird eine Probe durch ein angelegtes Magnetfeld bis zum Erreichen des Sättigungsmoments aufmagnetisiert und das angelegte magnetische Feld anschließend auf 0 T reduziert, nimmt die Magnetisierung den Wert B_R an. Um die Richtung der Magnetisierung zu ändern, wird ein Magnetfeld in Höhe von H_C benötigt. Diese Eigenschaft wird als *Hysterese* bezeichnet.

Um die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung eines Materials zu beschreiben, verwendet man meist die magnetische *Suszeptibilität* χ (von lat. „Suszeptibilitas“, Übernahmefähigkeit). Die magnetische Suszeptibilität beschreibt nach $\chi = M/H$, wie die magnetischen Momente, M , einer Probe auf ein angelegtes Magnetfeld, H , reagieren und ist temperaturabhängig. Zur Angabe der magnetischen Suszeptibilität gibt es eine Reihe von Einheiten, die teilweise verschiedenen Einheitensystemen zugeordnet werden. Hier verwendet wurde die SI-Einheit m^3/mol , die Rohdaten wurden im CGS-System als emu ausgegeben.

Auch im Wert der magnetischen Suszeptibilität ist die magnetische Anisotropie direkt sichtbar, da sie unterhalb des Anisotropiefeldes entlang der Easy-Axis höhere Werte annimmt, wie senkrecht dazu. In den meisten Fällen nimmt die Magnetisierung mit steigender Temperatur ab, da die thermischen Fluktuationen eine Ausrichtung der Spins erschweren. Einen gegenteiligen Fall stellen antiferromagnetische Materialien unterhalb von T_N und mit dem externen Magnetfeld ausgerichtet parallel zu den magnetischen Momenten dar.

Solange sich die Besetzung der Energieniveaus mit der Temperatur nicht signifikant ändert (beziehungsweise die Energielücken deutlich größer als $k_B T$ sind), lässt sich das Verhalten der magnetischen Suszeptibilität mit dem Curie-Weiss-Gesetz beschreiben:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 \mu_0}{3k_B(T - \Theta_C)} J(J + 1). \quad (1.5)$$

N_A steht für die Avogadro-Konstante und Θ_W wird als *Weiss-Temperatur* bezeichnet. Sie gibt die Art der Wechselwirkung an:

$$\Theta_W \begin{cases} < 0 : \text{antiferromagnetisch,} \\ = 0 : \text{paramagnetisch,} \\ > 0 : \text{ferromagnetisch.} \end{cases} \quad (1.6)$$

Die Art der Wechselwirkung beschreibt meist auch die vorhandene magnetische Ordnung, die unterhalb einer Ordnungstemperatur auftritt. Allerdings gibt es Ausnahmen. Ein System kann stark antiferromagnetisch wechselwirken und eine stark negative Weiss-Temperatur haben, ohne dabei magnetisch zu ordnen. Dies ist zum Beispiel in frustrierten Systemen der Fall. Das Verhalten von χ ändert sich unterhalb der Ordnungstemperatur drastisch, sodass letztere aus der temperaturabhängigen Messung bestimmt werden kann.

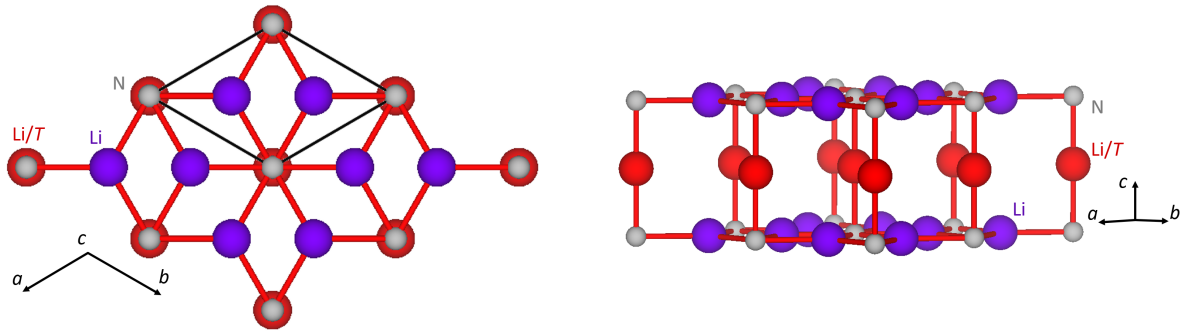


Abbildung 1.2.: Darstellung der Kristallstruktur von (dotiertem) Li₃N [13]. Links sieht man die Ansicht senkrecht zur c-Achse, rechts fast parallel dazu. Die Einheitszelle ist in schwarz dargestellt.

Daneben lässt sich aus dem Curie-Weiss-Gesetz auch das effektive magnetische Moment, μ_{eff} , berechnen. Dieses ist über

$$\mu_{\text{eff}} = g\mu_{\text{B}}\sqrt{J(J+1)} \quad (1.7)$$

mit dem Gesamtdrehimpuls J verknüpft, der sich auf diese Weise aus den Messdaten berechnen lässt, sofern der Landé-Faktor bekannt ist. In dieser Arbeit wurde der Ansatz verwendet in Gleichung 1.7 den über die hundschen Regeln bestimmten Gesamtspin S anstelle von J einzusetzen (*Spin-Only-Value*). Wie oben beschrieben, nimmt der Landé-Faktor in diesem Fall den Wert 2 an. Das so berechnete effektive magnetische Moment wurde mit dem aus dem Curie-Weiss-Gesetz bestimmten verglichen, um zu beurteilen, bis zu welchem Grad das orbitale Moment beiträgt.

Sowohl magnetfeld- als auch temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen kann man in zwei Klassen unterteilen: *field-cooled* (FC) und *zero-field-cooled* (ZFC). Sie beschreiben den Messprozess: Bei einer FC-Messung wird erst das magnetische Feld angelegt und anschließend auf die gewünschte Temperatur abgekühlt. Bei einer ZFC-Messung ist der Prozess umgekehrt.

1.2. Ungequenchte orbitale Momente

Die derzeit umsatzstärksten harten Magnete bestehen aus Nd₂Fe₁₄B und anderen Materialien, die 4*f*-Elemente enthalten. Unverzichtbar sind sie inzwischen beispielsweise in Windkraftanlagen. Obwohl der Einfluss des Kristallfeldes im Vergleich zu 3*d*-Übergangsmetallen klein ist, machen ihre großen effektiven Momente sie zu den qualitativ hochwertigsten harten Magneten, die auf dem Markt zu finden sind. Allerdings sind 4*f*-Elemente schwer aus Erzen zu extrahieren und treten immer gemeinsam auf. Infolgedessen werden La und Ce auch als „Free-Rare-Earth-Metals“ bezeichnet, da sie bei der Gewinnung von Nd und Gd als Nebenprodukte anfallen [3].

Das bedeutet auch, dass 4*f*-basierten Magnete die Grenzen des Möglichen noch nicht völlig ausschöpfen. Ein perfekter harter Magnet vereint zwei Eigenschaften: Ein starkes Kristallfeld

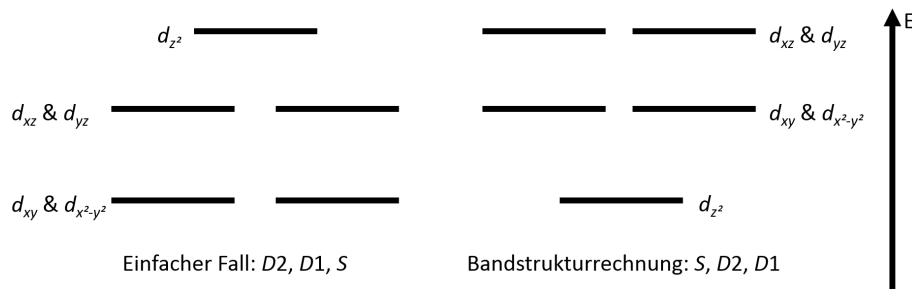


Abbildung 1.3.: Darstellung des Energieniveauschemas von dotiertem Li_3N . Links ist das nach Kapitel 1.1 zu erwartende Energieniveauschema gezeigt; rechts das Energieniveauschema, das Bandstrukturrechnungen zufolge vorliegt [14].

führt zu einer stark ausgeprägten magnetischen Anisotropie und gleichzeitig besitzt der Magnet ein hohes effektives Moment, das sich sowohl aus Spins als auch ungequenchten orbitalen Momenten zusammensetzt.

Hier tritt ein scheinbarer Widerspruch auf, denn in Kapitel 1.1 wurde erklärt, dass ein starkes Kristallfeld neben der magnetischen Anisotropie gleichzeitig auch Orbital Quenching zur Folge hat. In vielen $3d$ -übergangsmetallbasierten Materialien ist das auch tatsächlich der Fall. Es sollte jedoch betont werden, dass das Kristallfeld stark von der Kristallstruktur abhängt. Daher ist es nicht überraschend, dass es möglich ist, eine Struktur zu finden, in der ein starkes Kristallfeld auftritt, ohne dass es dabei zu Orbital Quenching kommt.

Eine solche Struktur wurde bereits im Jahr 1937 von H. A. Jahn und E. Teller in ihrer Veröffentlichung zu dem nach ihnen benannten Jahn-Teller-Effekt beschrieben [15]:

„We shall show that stability and degeneracy are not possible simultaneously unless the molecule is a linear one.“

Der Jahn-Teller-Effekt beschreibt, wie eine strukturelle Verzerrung in einem Kristallgitter die Entartung von Energiezuständen aufhebt. Dies führt zu gequenchten orbitalen Momenten [15]. Befindet sich das magnetische Ion aber in einem „effektiven linearen Molekül“, kann dieser Prozess nicht stattfinden und ungequenchte orbitale Momente treten auf. Mit einem effektiven linearen Molekül ist hier gemeint, dass das magnetische Ion nur mit seinen, sich in linearer Koordination befindlichen, nächsten Nachbarn stark koppelt, während die übernächsten Nachbarn im Vergleich dazu eine untergeordnete Rolle spielen.

Ein reales Beispiel für ein solches Material stellt $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ dar. Die Kristallstruktur von undotiertem Li_3N wurde bereits im Jahr 1935 von E. Zintl und G. Brauer bestimmt [13] und ist in Abbildung 1.2 gezeigt. Links sind die hexagonalen Li_2N -Ebenen erkennbar, die durch Zwischenebenen aus Li verbunden sind, sodass sich $\cdots\text{N}-\text{Li}-\text{N}\cdots$ Ketten ausbilden (Abbildung 1.2 rechts). Li_3N kristallisiert in der hexagonalen $P6/mmm$ -Struktur mit den Gitterparametern $a = b = 3,658 \text{ \AA}$ und $c = 3,882 \text{ \AA}$.

Die ersten Dotierungen der Form $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$ ($T = 3d$ -Übergangsmetall) wurden im Jahr 1949 von W. Sachsze und R. Juza beschrieben [16]. Erfolgreich waren die Dotierungen mit $T = \text{Co}, \text{Ni}$

und Cu. Versuche mit Fe zu dotieren, führten zunächst zu Li_3FeN_2 . Schon hier wurde beobachtet, dass nur die $1b$ Wyckoff-Lage von Co besetzt wird. Die maximal erreichten Dotierungsgrade besaßen Werte von $x = 0,5, 0,21$ und $0,1$ jeweils für Co, Ni und Cu. Die Entwicklung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Co-Gehalt wurde beschrieben und konnte später verifiziert werden [17].

Nachdem bis in die 90er Jahre, soweit bekannt, in diesem Zusammenhang keine Fortschritte erzielt wurden, beschrieben im Jahr 1999 J. Klatyk und R. Kniep die Kristallstrukturen von $\text{Li}_{2,27}\text{Mn}_{0,73}\text{N}$ [18] und $\text{Li}_{2,37}\text{Fe}_{0,63}\text{N}$ [19]. Für die Herstellung nutzten sie Festkörperreaktionen. Ein derartiger Dotierungsgrad konnte für $T = \text{Fe}$ in späteren Arbeiten nicht mehr reproduziert werden [4, 5, 12].

J. Klatyk *et al.* lieferten einige Jahre später auch die ersten Daten zu den magnetischen Eigenschaften von Fe-dotiertem Li_3N -Pulver [14]. Es wurde ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5,8 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ für $x = 0,21$ bestimmt, was deutlich über dem Spin-Only-Value von $3,9 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ für Fe^{1+} (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^7$) liegt. Diesen Oxidationszustand nimmt Fe nur selten an, er wurde aber später durch Experiment und Theorie bestätigt [20, 21]. Des Weiteren ersetzt Fe durch die Dotierung Li, welches keinen anderen Oxidationszustand annimmt. Um Ladungsneutralität zu gewährleisten, muss Fe bei ansonsten gleich bleibendem Gitter denselben Oxidationszustand annehmen. Für $x = 0,16$ wurde ein Sättigungsmoment von $\mu_{\text{sat}} = 5,0 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ erhalten, was den Spin-Only-Value von $3 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ für ein $S = 3/2$ -System deutlich übersteigt. Beide Beobachtungen belegen das Vorliegen von ungequenchten orbitalen Momenten. Das Fehlen einer scharfen Anomalie in der Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wurde als graduell einsetzender Ferromagnetismus hin zu tiefen Temperaturen interpretiert, der durch externe Felder stabilisiert wird.

Dieselbe Veröffentlichung beschreibt, dass Fe auf der $1b$ Wyckoff-Lage Li statistisch verteilt ersetzt und es nicht zur Anhäufung von Fe-Ionen in einem bestimmten Bereich kommt [14]. In dem einfachen Bild, in dem die $3d_{z^2}$ -Orbitale der Fe-Ionen mit den $2p_z$ -Orbitalen der N-Ionen überlappen, müsste es wie in Kapitel 1.1 beschrieben zu einer Aufspaltung der Energieniveaus aufsteigend in der Reihenfolge $D2$ (Dublett, d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$, $m_L = \pm 2$), $D1$ (Dublett, d_{xz} und d_{yz} , $m_L = \pm 1$) und S (Singulett, d_{z^2} , $m_L = 0$) kommen (siehe Abbildung 1.3 links). Die Bandstrukturrechnungen (LSDA und LDA + U + SO) belegen, dass die Reihenfolge stattdessen S , $D2$, $D1$ ist (siehe Abbildung 1.3 rechts). Dieses kontraintuitive Energieniveauschema wird damit begründet, dass das $3d_{z^2}$ -Orbital mit dem $4s$ -Orbital hybridisiert. Dadurch kann das 7. Elektron des $3d_{z^2}$ -Orbitals in das $4s$ -Orbital ausweichen und das $3d_{z^2}$ -Orbital wird erheblich in seiner Energie gesenkt.

In diesem Zusammenhang wird außerdem beschrieben, dass High-Spin-Konfiguration vorliegt. Anders ausgedrückt werden die Energieniveaus in ein Majoritäts- und ein Minoritätsband aufgespalten, wobei innerhalb eines Bandes alle Spins entweder up oder down zeigen. Das Majoritätsband liegt energetisch günstiger. Hier zeigen Rechnungen [14], dass ein Easy-Axis-System entlang der c -Achse vorliegt. Kurzgefasst bedeutet das, dass in Fe-dotiertem Li_3N ungequenchte orbitale Momente vorliegen und diese innerhalb einer relativistischen Local-Density-Approximation mit On-Site-Coulomb-Repulsion (Hubbard-U) und Spin-Orbit-Coupling

erklärt werden können [22–24].

Im Jahr 2014 folgten die ersten magnetischen Messungen an Einkristallen [12]. Es konnte gezeigt werden, dass $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ das bis dahin höchste Koerzitivfeld von $\mu_0 H_C = 11,6 \text{ T}$ aufweist. Durch Extrapolation konnte das Anisotropiefeld abgeschätzt werden. Dieses beträgt $\mu_0 H_{\text{ani}} \approx 220 \text{ T}$ und liegt damit weit außerhalb des Messbereichs typischer Laborausüstung. Dies entspricht nach einer groben Abschätzung einer MAE von 30 meV, in Übereinstimmung mit späteren Ergebnissen von L. Xu *et al.* [21], die für Fe^+ eine theoretische MAE von 31 meV erhalten [23–25].

Des Weiteren wurden die Eigenschaften von schwach mit Fe dotiertem Li_3N ($x = 0,0032$) untersucht [12]. Es ist zu beobachten, dass die Spins in Fe-dotiertem Li_3N relaxieren. Das bedeutet, dass die Spins sich der Ausrichtung des Magnetfeldes nicht nur als Funktion der Stärke, sondern auch als Funktion der Zeit anpassen. Dieses Verhalten entspricht eher dem eines Paramagneten wie dem eines Ferromagneten. In Referenz [4] wird ausführlich diskutiert, ob es sich bei Fe-dotiertem Li_3N um einen Ferromagneten oder einen Paramagneten mit sehr langsamer Relaxation handelt. Aus den selbst bei hoher Fe-Konzentration ($x \approx 0,3$) noch vorhandenen Relaxationszeiten wird geschlossen, dass es sich um eine exotische magnetische Ordnung oder quasi-statische Polarisation handelt. Die stabilen magnetischen Momente sind folglich ausschließlich auf Einzelionenanisotropie zurückzuführen und nicht auf ferromagnetische Wechselwirkung.

In schwach mit Fe dotiertem Li_3N wird ein weiteres Phänomen beobachtet. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Magnetisierung in diesem Material *tunneln* kann. Ähnlich einem Teilchen in einem Potentialtopf befinden sich auch die Spins in einem Potentialtopf. Bei einem solchen Teilchen wird auf der x-Achse üblicherweise die räumliche Ausdehnung aufgetragen. In der Analogie ist es der Winkel zwischen den Spins und der c-Achse. Da unter einem bestimmten Winkel ein Spin-up und unter einem anderen Winkel Spin-down bevorzugt wird, bildet sich ein Doppelmuldenpotential aus. Innerhalb der Mulden gibt es konkrete Energieniveaus. Ohne magnetisches Tunneln müsste ein Spin über die Energieniveaus thermisch angeregt werden, bis er über die Potentialbarriere in die benachbarte Mulde wechseln und seinen Spin umklappen könnte. In Fe-dotiertem Li_3N ist die Potentialbarriere sehr viel höher als die thermische Energie bei niedrigen Temperaturen, sodass die Wahrscheinlichkeit dafür sehr gering ist.

Befinden sich innerhalb beider Mulden zwei Energieniveaus auf gleicher Höhe, ist es jedoch möglich, dass die Spins durch die Potentialbarriere hindurch tunneln. Dies wurde in Referenz [12] und [26] nachgewiesen, indem die Tiefe der Potentialmulden mithilfe eines äußeren Magnetfeldes leicht verschoben wurde. Dadurch befinden sich die Energieniveaus nicht mehr auf gleicher Höhe und die Tunnelbedingung ist nicht länger erfüllt. Es konnte gezeigt werden, dass die Relaxationszeiten sich schon durch ein sehr kleines magnetisches Feld von einigen mT stark erhöhen. Normalerweise würde man erwarten, dass ein magnetisches Feld den Umklappprozess der Spins begünstigt, hier jedoch wird ein Magnetfeld von $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ benötigt, um ähnliche Relaxationszeiten wie im Nullfeld zu erreichen. Weiterhin sind durch magnetisches Tunneln dominierte Relaxationsprozesse temperaturunabhängig. In Fe-dotiertem Li_3N konnte

dies unterhalb von 10 K nachgewiesen werden. Außerdem drückt sich magnetisches Tunneln in Stufen in einer Hysterese-Kurve aus, da die Fähigkeit der Spins, sich dem magnetischen Feld anzupassen, immer dann besonders hoch ist, wenn zwei Energieniveaus auf derselben Höhe sind.

Dotiert man Li_3N stärker ($x = 0,3$) kann weiterhin eine schwache Relaxation beobachtet werden. Da jedoch mehr Elektronen zur Verfügung stehen, können auch mehr Elektronen miteinander koppeln, was zu Anregung und Dissipation führt. Auch dadurch kann die Tunnelbedingung gestört werden [4].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ mit $\mu_0 H_C = 11,6 \text{ T}$ das bis dahin höchste beobachtete Koerzitivfeld aufweist und mit $\mu_{\text{eff}} = 6,5 \mu_B / \text{Fe}$ sehr große und ungequenchte orbitale Momente besitzt [12]. Abgesehen von der kleinen Übergangstemperatur von etwa 50 K (da es sich um einen graduellen Übergang handelt, kann ein eindeutiger Wert nicht festgelegt werden) erfüllt es damit alle Voraussetzungen für einen perfekten harten Magneten. Geht es darum, den Mechanismus besser zu verstehen, so spielen die niedrigen Temperaturen keine Rolle, da sie hoch genug sind, um mit Standardlaborausrüstung erreicht zu werden.

Neben Li_3N finden sich ungequenchte orbitale Momente in $3d$ -Übergangsmetallverbindungen nur vereinzelt. Im Jahr 2009 berichteten K.-T. Ko *et al.* über ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2,9 \mu_B / \text{f.u.}$ (f.u. steht für *formula unit* (Formeleinheit)) in LuFe_2O_4 , wovon $0,8 \mu_B / \text{f.u.}$ mithilfe von X-Ray-Magnetic-Circular-Dichroism-Messungen auf das orbitale Moment zurück geführt werden konnten. Dieses Verhalten wurde durch ein kompliziertes Zusammenspiel aus Ladungsordnung und Ferrimagnetismus mit antiferromagnetischer Superaustausch-Wechselwirkung erklärt [27].

A. M. Bryan *et al.* zeigten im Jahr 2012 ungequenchte orbitale Momente in linear koordinierten Co^{2+} -Ionen eingebettet in eine Amido-Komplex-Struktur. Gemessen wurde ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 6,2 \mu_B$. Im Vergleich zum Spin-Only-Value von $3,9 \mu_B$ ist dieser Wert stark erhöht. Untersucht wurde auch eine ähnliche Verbindung, in der die Koordination von Co nicht mehr perfekt linear ist. Obwohl der Effekt abgeschwächt ist, wird er weiterhin beobachtet [28].

In einer neueren Publikation von 2015 stellten Y.-S. Meng *et al.* ihre Ergebnisse an $\text{Co}(\text{sImes})_2\text{Cl}$ (sImes: 1,3-dimesitylimidazolin-2-ylidene) dar. Auch in diesem Fall befindet sich Co in linearer Koordination und nimmt ähnlich dem Co in Li_3N den Oxidationszustand +1 an. Das beobachtete effektive magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5,4 \mu_B$ ist im Vergleich zum Spin-Only-Value von $2,8 \mu_B$ stark erhöht. Als einzige der bisher beschriebenen Verbindungen zeigt es Easy-Plane-Verhalten [29].

Ebenfalls im Jahr 2015 veröffentlichten A. Jesche *et al.* ihre Arbeiten zu den magnetischen Eigenschaften von $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$ ($T = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) [5]. Diese bildeten die Grundlage für die Untersuchungen in Kapitel 3.1.1 und werden dort ausführlich diskutiert.

Ihre Untersuchungen an $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$ veröffentlichten P. C. Bunting *et al.* Ende des Jahres 2018, wobei „Me“ für „Methyl“ und „Naph“ für eine Naphtylgruppe stehen. In Theorie und Experiment zeigten sie, dass das System die non-Aufbau Elektronenkonfiguration $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})^3(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{z^2})^1$ aufweist. Dieses mit den hundschen Regeln vereinbare Energieniveausche-

ma steht im Gegensatz zu der nach dem Aufbau-Prinzip erwarteten Elektronenkonfiguration von $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})^4(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^1$, die gequenchte orbitale Momente zur Folge hätte. P. C. Bunting *et al.* betonen die Wichtigkeit der linearen Koordination von Co in der Verbindung, um die Entartung der Energiezustände zu gewährleisten. Dies führt zur Maximierung des Bahndrehimpulses und hat zur Folge, dass sich ein Zustand mit $J = 9/2$ ausbildet. Das Energieniveauschema ist folglich verschieden von dotiertem Li_3N , jedoch führen die gleichen Mechanismen zu ähnlichen Ergebnissen. In der Verbindung hat Co den Oxidationszustand +2 und daher Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^7$, analog zu Fe^+ in Li_3N . In beiden Verbindungen tritt der Effekt des magnetischen Tunnelns auf [30].

Die besonderen Eigenschaften des $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ werden zurückgeführt auf die für Verbindungen mit $3d$ -Übergangsmetallen typische starke Kristallfeldaufspaltung und orbitale Momente, die aufgrund der ungewöhnlichen Struktur von Fe in linearer Koordination nicht durch den Jahn-Teller-Effekt gequenchet werden. Diese Ergebnisse weckten das Interesse an dem dahinter stehenden Mechanismus und wie er durch äußere Einflüsse beeinflusst werden kann. Die Darstellung und Diskussion der diesbezüglichen Untersuchungen wird den Hauptteil dieser Arbeit bilden und ist in Kapitel 3 zu finden.

1.3. Verbindungen mit $3d$ -Übergangsmetallen in linearer Koordination

Zunächst soll jedoch das Augenmerk auf die Frage gerichtet werden, welche bekannten Verbindungen dafür in Frage kommen, den Mechanismus hinter der starken magnetischen Anisotropie und den ungequenchten Orbitalen in Fe-dotiertem Li_3N genauer zu untersuchen.

Diese Verbindungen haben folgende Eigenschaften zu erfüllen: In ihrer Kristallstruktur findet sich ein $3d$ -Übergangsmetall, ein Alkali- oder Erdalkalimetall in linearer Koordination. Bei letzteren ist das Ziel, sie analog zu Li in Li_3N durch Dotierung mit einem $3d$ -Übergangsmetall zu ersetzen. Als direkte Nachbarn sollten sie Elemente aufweisen, deren Bindungen einen stark ionischen Charakter zeigen, wie zum Beispiel N oder O.

Tabelle 1.1 listet derartige Verbindungen auf. Vernachlässigt wurden Verbindungen mit komplizierten Strukturen oder stark toxischen Elementen. Außerdem wurden Verbindungen mit mehr als einem Übergangsmetall und seltenen Erden nicht aufgelistet, da sie lokale magnetische Momente besitzen. Die Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind in der Tabelle fett gedruckt. Für die Recherche wurde „Pearsons crystal data“ (Version 2015/16) verwendet [31].

Im ersten Block von Tabelle 1.1 sind Li_3N und ähnliche Verbindungen aufgelistet. Analog zu diesem wird Li in der Kristallstruktur durch $3d$ -Übergangsmetalle ersetzt. Im zweiten Block finden sich Verbindungen der Form $\text{MgX}_2[\text{NH}_3]_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), die Ammoniak enthalten. In diesen Verbindungen ist Mg linear mit X koordiniert [32]. Anschließend sind Verbindungen mit Na in linearer Koordination aufgelistet. Die Verbindungen der Form $A_2\text{NiO}_2$ mit $A = \text{K}, \text{Rb}$,

Cs enthalten Ni in linearer Koordination, allerdings nicht mit N, sondern mit O. Strukturell ähnlich sind die Verbindungen der Form A_3TO_2 mit $A = K, Na$ und $T = Fe, Co, Ni, Cu$. Gleiches gilt für KNa_2NiO_2 und $RbNa_2NiO_2$. Na_5TSO_2 mit $T = Co, Ni, Cu$ bietet ähnlich wie Li_3N und Li_4SrN_2 die Möglichkeit durch Variation des 3d-Übergangsmetalls mehrere Elektronenkonfigurationen im selben Material zu untersuchen. Im letzten Block befinden sich Verbindungen der Form AE_2CuXO_2 mit $AE = Sr, Ba$ und $X = Cl, Br, I$. Da Cu den Oxidationszustand +1 annimmt [33] und folglich eine vollständig gefüllte d -Schale besitzt, wären für Messungen der Magnetisierung vor allem die analogen Verbindungen mit anderen 3d-Übergangsmetallen interessant.

Tabelle 1.1.: Liste von Verbindungen mit 3d-Übergangsmetallen, Alkali- oder Erdalkalimetallen in linearer Koordination. Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Verbindungen sind fett gedruckt.

Verbindung	Kapitel	Quelle der Kristallstruktur
Li₃N	3.1	[13]
Na ₃ N	-	[34]
Li₅Br₂N	3.6	[35]
Li ₃ BN ₂	-	[36]
Li₄SrN₂	3.2	[37]
LiCoCa₂N₂	3.3	[38]
LiCoSr₂N₂	3.3	[38]
LiSrN	-	[37]
Li ₄ FeN ₂	-	[39]
Ca ₂ Fe _{0,82} Li _{1,18} N ₂	-	[18]
CaNiN	-	[40]
MgCl ₂ [NH ₃] ₂	-	[32]
MgBr ₂ [NH ₃] ₂	-	[32]
MgI ₂ [NH ₃] ₂	-	[32]
Na ₄ I ₂ O	-	[41]
Na ₄ Br ₂ O	-	[42]
Na ₃ ClO	-	[43]
K₂NiO₂	3.5.1	[44]
Rb ₂ NiO ₂	-	[44]
Cs ₂ NiO ₂	-	[44]
K ₃ FeO ₂	-	[45]
K ₃ CoO ₂	-	[46]
Na ₃ CoO ₂	-	[46]
K ₃ NiO ₂	-	[45]
K ₃ CuO ₂	-	[47]
KNa ₂ NiO ₂	-	[48]
RbNa₂NiO₂	3.6	[46]
Na ₅ CoSO ₂	-	[49]
Na ₅ NiSO ₂	-	[49]
Na ₅ CuSO ₂	-	[49]
Ba ₂ CuClO ₂	-	[50]
Sr ₂ CuBrO ₂	-	[51]
Ba ₂ CuBrO ₂	-	[33]
Ba ₂ CuIO ₂	-	[33]

2. Methoden

Bevor in Kapitel 3 die Ergebnisse der physikalischen Messungen dargestellt und diskutiert werden, soll hier zunächst darauf eingegangen werden, wie die dafür notwendigen Proben hergestellt (Kapitel 2.1) und sowohl strukturell (Kapitel 2.2) als auch physikalisch (Kapitel 2.3) charakterisiert wurden.

2.1. Probenherstellung

2.1.1. Flusszüchtung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im wesentlichen das Verfahren der Flusszüchtung für die Herstellung der Proben verwendet. Das Prinzip der Methode stellt sich folgendermaßen dar: Zunächst werden die Edukte und das Lösungsmittel (auch „Flussmittel“) in einem Tiegel eingewogen. Anschließend werden die Edukte im Flussmittel gelöst und die Lösung entweder durch Abdampfen des Lösungsmittels oder durch Unterkühlung übersättigt, sodass es zum Ausfällen der Produkte und idealerweise Kristallwachstum kommt. Um die Löslichkeit der Edukte zu erhöhen und das Abdampfen des Lösungsmittels zu begünstigen, wird die Lösung meist erhitzt. Zuletzt wird das Lösungsmittel von den darin gebildeten Kristallen getrennt. Dies geschieht typischerweise durch Zentrifugieren, Ätzen oder Sieben.

Zunächst soll darauf eingegangen werden, warum das Verfahren der Flusszüchtung anderen Verfahren zur Kristallherstellung vorgezogen wurde. Durch das Lösen von Elementen mit hoher Schmelztemperatur kann die minimal benötigte maximale Temperatur verringert werden, was die Benutzung einer größeren Anzahl an Tiegelmaterialien möglich macht und die Handhabung von Materialien mit hohen Dampfdrücken und hoher Reaktivität vereinfacht. Die Verwendung von Li als Flussmittel wäre ansonsten nicht möglich gewesen, da dieses bei etwa 1300° C verdampft, die Schmelzpunkte von Fe, Co und Ni aber darüber liegen.

Materialien mit hohem Dampfdruck bereiten in vielen anderen Verfahren Probleme, da sie während der Züchtung an die Umgebung abgegeben werden können. Dieser Effekt ist im Falle der Lösungszüchtung stark reduziert, oft auch völlig unterdrückt, weil diese Materialien im Lösungsmittel gelöst bleiben.

Weiterhin werden in Referenz [52] und [53] folgende Aspekte genannt: Anders als bei anderen Verfahren können auch inkongruent erstarrende Verbindungen hergestellt werden, zu denen die meisten Materialien zählen und die mittels anderer Verfahren unzugänglich sein können. Des Weiteren kann man mit relativ einfacher Ausrüstung in kurzer Zeit gute Einkristalle herstellen. Im Vergleich zu anderen Verfahren, wie zum Beispiel der Czochalski-Methode, bei der

große Eduktmassen erforderlich sind, ist es möglich nur kleine Mengen von potentiell teuren Materialien zu verwenden. Zuletzt wird in Referenz [53] von „*In Situ Purification*“ gesprochen. Damit ist gemeint, dass Kristalle frei von Verunreinigungen wachsen können, da diese in der Schmelze gelöst bleiben. Es können hochreine Materialien hergestellt werden, selbst wenn die Ausgangsmaterialien nicht in ausreichender Reinheit zur Verfügung stehen, da der Einbau von Fremdatomen für den Kristall in der Regel energetisch ungünstig ist.

Dies kann gleichzeitig auch zu unerwünschten Effekten führen. So ist es zum Beispiel bei Dotierungen gewollt, dass der Kristall das gesamte Material aufnimmt. Da der Kristall die energetisch günstigste Stöchiometrie annehmen kann, bilden sich zwar weniger Fehlstellen, dies entspricht aber unter Umständen nicht der gewünschten Stöchiometrie.

Das Verfahren eignet sich aus den oben genannten Gründen besonders gut zur Herstellung hochwertiger Einkristalle. Diese sind für die Untersuchung von physikalischen Eigenschaften wünschenswert, da sie meist weniger Gitterfehler, eine höhere Reinheit und weniger Korngrenzen wie polykristallines Material aufweisen. Da sie in der Schmelze frei wachsen können, zeigen sie einen natürlichen Habitus [52].

Für die Messung vieler, teilweise auch in dieser Arbeit bestimmter physikalischer Eigenschaften, sind sie unabdingbar. So benötigt man Einkristalle, um Zugriff auf die Anisotropie physikalischer Größen zu erhalten. Durch die geringere Anzahl an Gitterfehlern werden Messungen von Transporteigenschaften (seien sie elektronischer oder thermischer Art) aussagekräftiger, da sie von den Gitterfehlern nicht länger beeinflusst werden. Ein praktischer Gesichtspunkt ist die Desensibilisierung der Proben gegenüber Zeit und Luft, da es zu Passivierung kommen kann, die den Hauptteil des Einkristalls schützt. Er wird gegenüber äußeren Einflüssen unempfindlicher und kann besser gehandhabt, gelagert oder verschickt werden [53].

Bei der praktischen Umsetzung des Flusszüchtungsverfahrens gilt es einige Details zu beachten, die in erster Linie durch die Zielphase bestimmt sind und im Folgenden erläutert werden. Dies wird anhand von $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ geschehen. Alle anderen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen wurden auf vergleichbare Weise hergestellt. Variiert wurden dabei vor allem die Zusammensetzung der Einwaage sowie das Temperaturprofil. Eine Liste aller verwendeten Elemente mit Reinheit und Hersteller findet sich in Anhang A.

Die Herstellung von dotiertem Li_3N bereitet zahlreiche Schwierigkeiten, die durch die Wahl der Methode der Flusszüchtung vermieden werden können [16]. Sowohl Edukte als auch Produkte sind stark luftempfindlich. Insbesondere reines Li reagiert zu polykristallinem Li_3N und giftigem LiOH. Dies geschieht schnell, sodass Li auch als N-Getter verwendet werden kann. Um diese Reaktionen zu vermeiden, wurden alle Edukte und Produkte in dieser Arbeit in einer mit Ar gefüllten Glovebox gehandhabt ($p(\text{O}_2) < 0,5 \text{ ppm}$ und $p(\text{H}_2\text{O}) < 1 \text{ ppm}$). Die Auswahl des Tiegelmaterials wird durch die hohe Reaktivität des Li_3N und N erschwert. N_2 als solches ist durch sein Auftreten als Gas bei Raumtemperatur schwer zu handhaben. Diese Problematik konnte vermieden werden, indem stattdessen kommerziell erhältliches Li_3N als N-Quelle verwendet wurde.

Hier wurde die in Referenz [52] und [53] beschriebene modifizierte Form der Flusszüchtung

verwendet. Li hat sich in diesem Zusammenhang als sehr gutes Lösungsmittel erwiesen. Zwar lösen sich Übergangsmetalle relativ schlecht darin, doch wird deren Löslichkeit dadurch stark erhöht, dass sich zusätzlich N in der Schmelze befindet. Dieser löst sich sehr gut in Li, wodurch alle Reaktionsteilnehmer in der Schmelze zur Verfügung stehen.

Die gute Löslichkeit von $3d$ -Übergangsmetallen in Li in Anwesenheit von N wurde für Mn, Fe, Co, Ni und Cu beobachtet, nicht hingegen für die Elemente Sc, Ti, V und Cr [53]. Als mögliche Erklärung wird der bereits zuvor diskutierte Oxidationszustand +1 des Übergangmetalls genannt. Dieser ist für die Elemente, mit denen Li_3N erfolgreich dotiert wurde, selten, aber nicht ohne Präzedenzfall. Alle anderen $3d$ -Übergangsmetalle dagegen konnten bisher nicht in einem derart niedrigen Oxidationszustand beobachtet werden.

Da es sich bei dem verwendeten Verfahren um eine Eigenfluss-Methode handelt, ist der Einbau des Flussmittels in den Kristall erwünscht. Li erfüllt außerdem die Bedingung eines niedrigen Schmelzpunktes (180°C) und eines hohen Siedepunktes (1342°C), sodass für die Züchtung ein großer Temperaturbereich zur Verfügung stand. Die Entfernung des Li geschah durch Zentrifugieren.

Ein gutes Lösemittel sollte ferner ungiftig und günstig sein. Daneben sollte es in großen Mengen und hoher Reinheit zur Verfügung stehen und leicht zu verarbeiten sein. Die Toxizität von Li ist hier unproblematisch, insbesondere da es sehr reaktionsfreudig ist und ausschließlich in der Glovebox verwendet werden kann. Es kommt in keiner Weise mit dem Menschen in Kontakt und die Toxizität spielt daher eine untergeordnete Rolle. Die anderen Punkte sind gegeben. D. Elwell und H. J. Scheel nennen in Referenz [54] außerdem folgende Eigenschaften eines guten Lösemittels: Es sollten neben der Zielphase keine weiteren stabilen festen Phasen im Phasendiagramm zwischen Flussmittel und den weiteren Edukten vorhanden sein [54]. Inwieweit dieser Punkt erfüllt ist, wird in den jeweiligen Unterkapiteln in Kapitel 3 diskutiert werden. In $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ konnten keine Fremdphasen beobachtet werden, sodass dieser Punkt erfüllt ist.

Um die Übersättigung der Lösung zu begünstigen, sollte sich die Löslichkeit der Edukte im Lösungsmittel mit der Temperatur stark verändern. Dies ist hier in ausreichendem Maß gegeben.

Li als Lösungsmittel zu verwenden hat im Wesentlichen zwei Nachteile: Die bereits angesprochene hohe Reaktivität (insbesondere mit Luft) und der moderat erhöhte Dampfdruck von etwa 10^{-2} bar bei 520°C [55]. Die hohe Reaktivität sorgt für eine schwierigere Handhabung, da der gesamte Prozess unter Luftausschluss durchgeführt werden muss. Ein hoher Dampfdruck kann zur Verflüchtigung des Lösungsmittels führen.

Hat man ein geeignetes Lösungsmittel gefunden, benötigt man für jede Lösungszüchtung außerdem einen Tiegel. Dieser sollte nach Möglichkeit nicht mit den Edukten reagieren. Hier wurden Nb-Tiegel verwendet. Diese waren zwar meist etwas angegriffen, wurden aber auch bei längeren Züchtungen nicht brüchig und in keiner Probe konnten Nb-Verunreinigungen nachgewiesen werden. Auf das häufig verwendete Tiegelmateriale Korund (Al_2O_3) wurde in diesem Fall verzichtet, da es mit Li reagiert und schwer luftdicht zu verschließen ist. Der erste Punkt gilt ebenfalls für Quarz.

Für die Nb-Tiegel wurden kommerziell erhältliche Nb-Rohre zurecht geschnitten und aus Nb-

2. Methoden

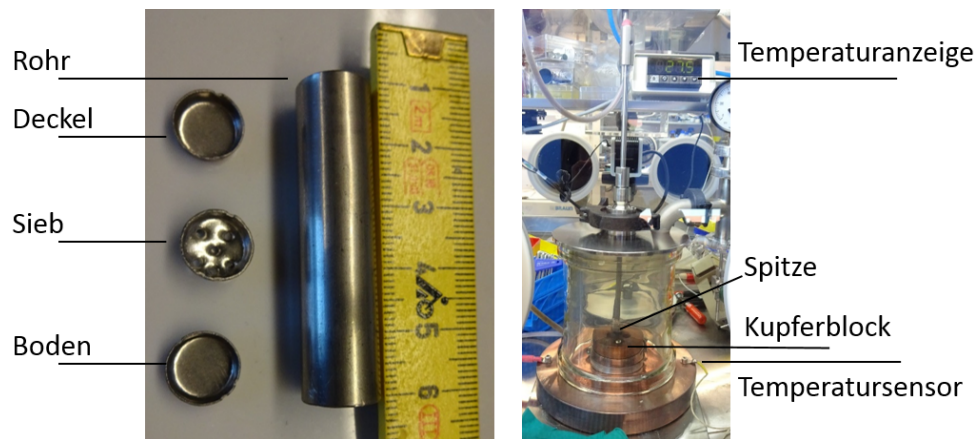


Abbildung 2.1.: Links: Fotografie eines '3-Cap-Crucible' mit Rohr, Deckel, Sieb und Boden. Rechts: Fotografie des Lichtbogenofens in der Glovebox. Der Glaszylinder ist etwa 20 cm hoch.

Blechen Deckel und Böden gestanzt (Details zum Material siehe Anhang A). Die Nb-Rohre hatten einen Außendurchmesser von 12 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Die Länge wurde auf 50 mm zurecht geschnitten. Indem man einen zusätzlichen Deckel ausstanzt und Löcher hineinschlägt, kann ein Sieb hergestellt werden. Es entsteht ein „3-Cap-Crucible“ [52] (siehe Abbildung 2.1 links). Zunächst wird der Boden an das Rohr geschweißt, um einen Becher herzustellen. Dies geschieht mit einem in der Glovebox befindlichen Lichtbogenofen (siehe Abbildung 2.1 rechts). Der Lichtbogenofen funktioniert ohne Wasserkühlung. Die Wärmeabfuhr geschieht über einen massiven Kupferblock. Um dessen Erhitzung so gering wie möglich zu halten, wird der Schweißprozess so kurz wie möglich gehalten, typischerweise weniger als eine Minute. Die Temperaturerhöhung wird mittels eines am Kupferblock angebrachten Sensors überprüft.

Bei der Zielphase handelte es sich um $\text{Li}_2(\text{Li}_{0,7}\text{Mn}_{0,3})\text{N}$. Dazu wurden Mn, Li_3N , und Li im molaren Verhältnis 0,3: 1 : 5,7 eingewogen. Die Stoffe wurden in der genannten Reihenfolge in den Tiegel gegeben. Dies entspricht ihren Schmelzpunkten, angefangen bei dem höchsten.

Nur in Ausnahmefällen stimmt das Verhältnis der Elemente in der Schmelze mit ihrem Verhältnis im Kristall überein. Ein Teil der Edukte verbleibt im Flussmittel. Aus diesem Grund wich die nominelle Einwaage von dem Verhältnis der Elemente in der Zielphase ab. Die Wahl der nominellen Einwaage beruhte später auf Erfahrungswerten, anfangs konnte auf Werte aus Referenz [12] und [53] zurückgegriffen werden.

Nach der Einwaage der Edukte wurde mit einem Stempel das Sieb in den Tiegel gepresst. Eine zusätzliche Fixierung des Siebes hat sich nicht als notwendig erwiesen. Zuletzt wurde der Deckel angeschweißt. Auf diese Weise wird der Nb-Tiegel in der Glovebox luftdicht verschlossen und kann nun außerhalb der Ar-Atmosphäre gehandhabt werden. Gleichzeitig wird dadurch vermieden, dass Li während der Züchtung abdampft.

Da Nb bei erhöhter Temperatur schnell luftempfindlich wird und zur Oxidation neigt, wird der Nb-Tiegel zusätzlich in eine mit etwa 300 mbar Ar gefüllte Quarzampulle eingeschweißt

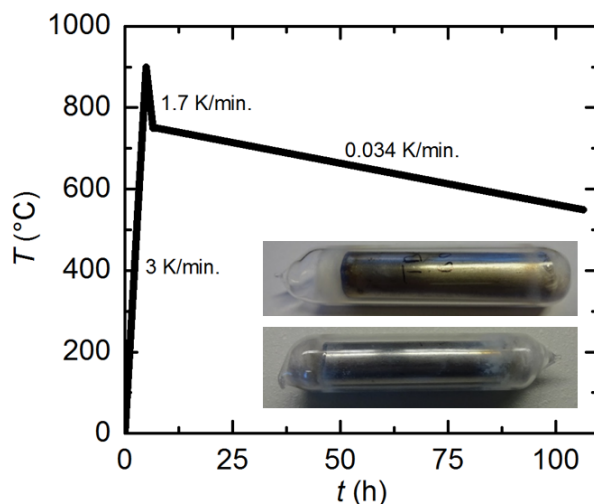


Abbildung 2.2.: Vorgegebenes Temperaturprofil einer $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ -Züchtung. Das Inset zeigt Fotografien eines Nb-Tiegels in einer Quarzampulle mit Quarzwolle, vor (oben) und nach (unten) Durchlaufen des Temperaturprofils.

(Außendurchmesser 16 mm; Wandstärke 2 mm). 300 mbar Ar bei Raumtemperatur entsprechen etwa Atmosphärendruck bei 900°C . In Abbildung 2.2 im Inset oben ist eine Fotografie der vollständigen Ampulle zu sehen. Oberhalb und unterhalb des Nb-Tiegels befindet sich Quarzwolle, die verhindert, dass der Nb-Tiegel direkt auf dem Quarz aufliegt, wodurch Verspannungen durch thermische Ausdehnung minimiert werden.

Verwendet wurden die zwei Öfen L9/12 und L9/13 der Firma Nabertherm. Das Temperaturprofil ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Zunächst wurde innerhalb von 5 h auf 900°C geheizt und anschließend innerhalb von 1,5 h auf 750°C abgekühlt. Aus Vorarbeiten ist bekannt, dass in diesem Temperaturbereich noch keine Kristallisation stattfindet [12, 53]. Bei 750°C wird die Temperatur für eine Stunde gehalten, damit sich die Schmelze homogenisieren kann. Zuletzt wird innerhalb von 99 h auf 550°C abgekühlt. Es stellt sich das Problem, dass die genaue Temperatur, bei der sich die Kristalle bilden, unbekannt ist. Aus diesem Grund muss über einen sehr großen Temperaturbereich langsam abgekühlt werden.

Um ein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase zu erreichen, wird die Temperatur für einige Stunden bei 550°C gehalten. Bei dieser Temperatur ist das Kristallwachstum bereits abgeschlossen, die Lösung aber noch flüssig. Dadurch kann im Anschluss der Tiegel um 180° gedreht und gleichzeitig in eine Zentrifuge gekippt werden. Darin wird die Ampulle auf ca. 1000 Umdrehungen/Minute für einige Sekunden beschleunigt. Dieser Vorgang muss möglichst schnell gehen und dauert typischerweise nicht mehr als eine halbe Minute, da das Li zu erstarren beginnt, sobald man es aus dem Ofen nimmt. Länger zu zentrifugieren hat keine positiven Effekte, es kann jedoch passieren, dass die Quarzampulle in der Zentrifuge zerbricht. Dies zu verhindern ist der andere Grund dafür, dass sich zwischen dem Nb-Tiegel und der Quarzampulle Quarzwolle befindet. Durch das Zentrifugieren wird das flüssige Li durch das Sieb absepariert, während die Kristalle auf der Bodenseite des Tiegels verbleiben.

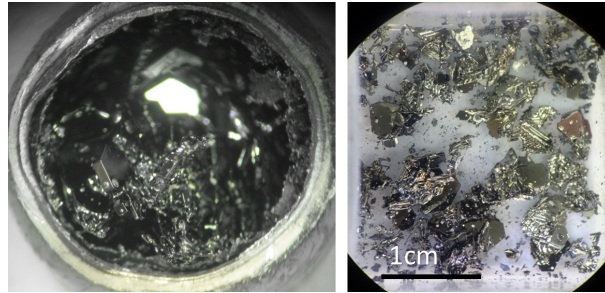


Abbildung 2.3.: Links: Lichtmikroskopische Aufnahme eines geöffneten Nb-Tiegels. Rechts: Lichtmikroskopische Aufnahme des Tiegelinhalts.

Abbildung 2.2 zeigt im Inset unten eine Fotografie der Quarzampulle nachdem der Vorgang des Zentrifugierens abgeschlossen ist.

Schließlich kann die Quarzampulle zerschlagen und der Nb-Tiegel in der Glovebox mit einem Rohrschneider geöffnet werden. Abbildung 2.3 zeigt links den geöffneten Tiegel. Im Idealfall erhält man bis zu einige Millimeter große Kristalle. Eine lichtmikroskopische Aufnahme von diesen ist rechts in Abbildung 2.3 gezeigt.

Als Schutz wurden die sehr luftempfindlichen Kristalle auch in der Glovebox in Behältnissen gelagert, die zusätzlich mit Parafilm versiegelt wurden. Der Transport zu Messgeräten fand in luftdichten Beuteln statt. Die Messgeräte selbst arbeiten unter inertem Gas. Zusätzlich vor Luft geschützt und für Messungen verwendet werden können die Proben, wenn sie mit Apiezon M Fett überzogen werden. In Referenz [12] wird beschrieben, dass dadurch über mehrere Wochen hinweg keine Beeinträchtigung der Eigenschaften der Proben beobachtet wurde.

2.1.2. Tiegelrotationsverfahren

Im Folgenden wird es um die Versuche gehen, die in Kapitel 2.1.1 beschriebene Kristallzucht weiter zu optimieren. Verwendet wurde dazu das Tiegelrotationsverfahren (engl. *Accelerated Crucible Rotation Technique*; ACRT), wie sie in Referenz [54] auf Seite 386 ff. beschrieben ist. Bei diesem Verfahren wird der Tiegel während der Kristallzucht gedreht, was zu einer besseren Diffusion in der Schmelze führt. Um dies zu gewährleisten ist eine ständige Änderung der Drehgeschwindigkeit notwendig, damit sich die Schmelze der Bewegung des Tiegels nicht anpassen kann.

Der Vorteil dieser Methode gegenüber den bisher verwendeten Boxöfen besteht darin, dass die Verarmung der Lösung an der Wachstumsfläche des Kristalls unterdrückt ist. Dazu kommt es, weil die Edukte beim Wachstumsprozess der Lösung entzogen und in den Kristall eingebaut werden. Wird der Tiegel gedreht, so erhöht sich die Konvektion in der Schmelze und neues Material wird schneller nachgeliefert. Dadurch kann auch der Einschluss des Lösungsmittels in den Kristall unterdrückt werden. Dieser Punkt erwies sich als besonders interessant, da der Einschluss von reinem Li in dotierte Li_3N -Kristalle in den hier durchgeführten Züchtungen tatsächlich beobachtet wurde. Erkennbar waren die Einschlüsse durch silbermetallisch-

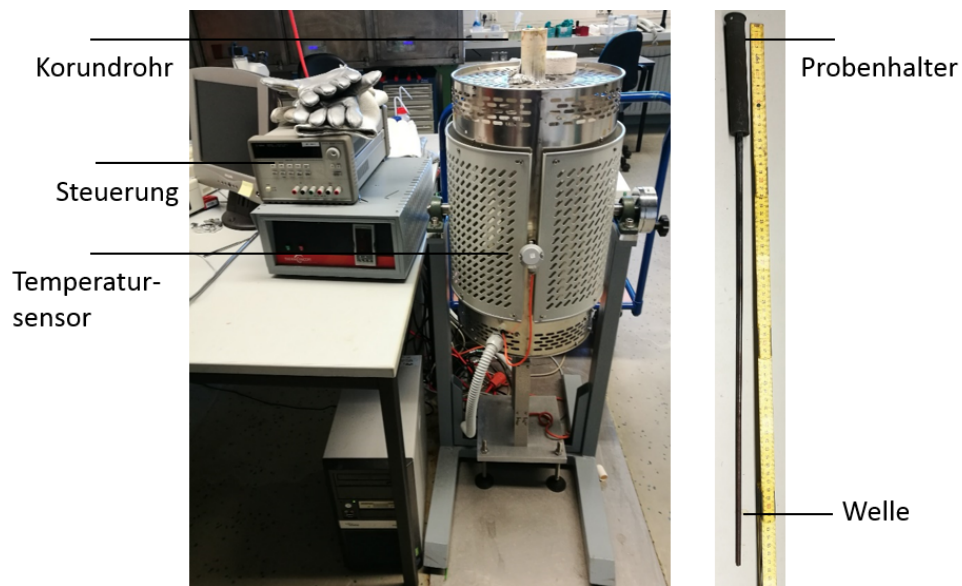


Abbildung 2.4.: Links: Fotografie des Rohrofens mit Steuerung. Rechts: Fotografie des Probenhalters mit Welle. Diese ist 58 cm lang.

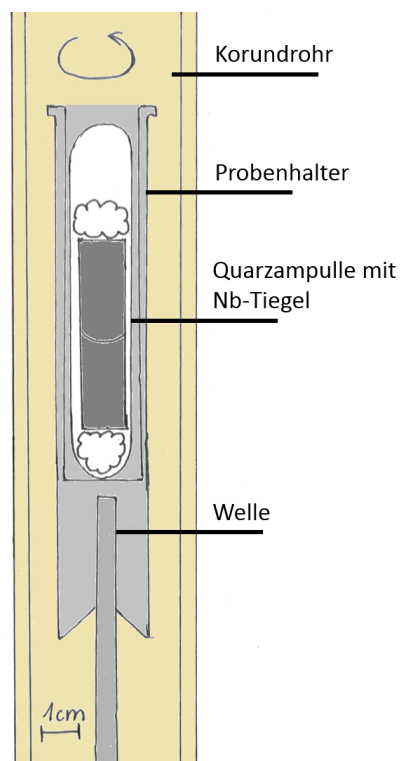


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des Probenhalters mit Welle und Quarzampulle im Maßstab 1 : 2.

glänzende Inklusionen, die beim Schleifen der Kristalle auftraten und beim Mörsern das Pulver verklebten.

Die Versuche wurden an einem ROC 38/180/14 Ofen der Firma THERMCONCEPT durchgeführt. Dieser unterscheidet sich zu den im vorigen Kapitel verwendeten Boxöfen dadurch, dass die Heizzone aus einem oben und unten geöffneten Rohr aus Korund besteht. Daher ist es möglich einen Probenhalter auf einer Welle zu befestigen, die mithilfe eines Motors gedreht wird. Abbildung 2.4 zeigt eine Fotografie des Ofens mit Steuerung links und den Probenhalter mit Welle rechts. Unter dem Ofen ist das Gestell mit Motor zu erkennen, in dem die Welle drehbar gelagert wird. Sowohl die Welle als auch der Probenhalter bestehen aus rostfreiem Stahl. Die Welle ist 58 cm lang, der Probenhalter insgesamt 14 cm hoch. Die Länge des Korundrohres beträgt 75 cm mit einem Innendurchmesser von 4 cm. Der Ofen selbst ist etwa 60 cm hoch. Abbildung 2.5 zeigt den Versuchsaufbau im Maßstab 1 : 2. Außen befindet sich das Korundrohr, das oben mit Tuffstein und unten mit Alufolie verschlossen wird. Unten mittig ist die Welle eingezeichnet, die in den Probenhalter eingepasst ist. In diesem befinden sich die in Kapitel 2.1.1 beschriebene Quarzampulle mit Nb-Tiegel und Quarzwolle.

Der Temperatursensor des Rohrofens (siehe Abbildung 2.4 links) befindet sich am Rand des Korundrohres, wodurch angenommen werden kann, dass die Temperatur der Probe signifikant von der Temperaturanzeige abweicht. Da es sich bei diesem Ofen um ein offenes System handelt, bei dem die Wärme des Ofens kontinuierlich oben und unten aus dem Korundrohr entweicht, entsteht ein Temperaturgradient. Dessen Maximum sollte idealerweise am oberen Rand der Schmelze liegen, da die Kristalle an der kältesten Stelle zu wachsen beginnen. Diese liegt idealerweise am Tiegelboden, da dieser eine raue Oberfläche darstellt, die die Keimbildung zusätzlich begünstigt. Durch den Temperaturgradienten können die Kristalle von unten nach oben gerichtet wachsen.

Die Abhängigkeit der Temperatur von der Position der Probe, x , innerhalb des Ofens wurde in Vorversuchen mittels eines in den Ofen eingeführten Thermometers bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.6 gezeigt. Der Nullpunkt ist durch den Boden des Probenhalters definiert, die jeweils voreingestellte Temperatur unten links aufgeführt. In keiner der durchgeführten Messungen wurde die Soll-Temperatur erreicht. Dies wurde durch eine Erhöhung der Temperatur während der Züchtungen ausgeglichen. In allen Fällen befindet sich die heißeste Stelle oberhalb des Tiegelbodens, sodass der Temperaturgradient das Kristallwachstum begünstigen sollte. Bei den in Kapitel 2.1.1 verwendeten Boxöfen ist dies nicht der Fall und ein Vorteil des Tiegelrotationsverfahrens.

Zur Steuerung des Motors, der die Welle dreht, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein eigenes Programm geschrieben. Ein typisches Geschwindigkeitsprofil ist in Abbildung 2.7 links gezeigt. Rechts ist das eingestellte Temperaturprofil abgebildet. Zunächst wird die maximale Geschwindigkeit festgelegt. In diesem Fall handelt es sich um 30 Umdrehungen/Minute, maximal möglich sind 47. Der Motor kann nur in eine Richtung drehen, daher wird die Geschwindigkeit erst erhöht, anschließend kurz gehalten, und wieder auf 0 gesetzt, bevor der Zyklus von neuem beginnt.

Repräsentativ werden an dieser Stelle zwei Züchtungen an undotiertem Li_3N verglichen. Bei-

de Proben wurden exakt gleich hergestellt, mit dem Unterschied, dass nur Probe 1 gedreht wurde. Das Temperaturprofil ist in Abbildung 2.7 rechts gezeigt, das Geschwindigkeitsprofil von Probe 1 links. Dargestellt ist das eingestellte Temperaturprofil. Die tatsächlichen Temperaturen lagen etwas unterhalb.

In Abbildung 2.8 sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer Auswahl an Kristallen von Probe 1 (links) und Probe 2 (rechts) gezeigt. Das Zentrifugieren erwies sich als äußerst schwierig, da der Probenhalter von oben aus dem Ofen genommen werden musste. Zusätzlich erschwert wurde dieser Prozess, da die Welle nach einmaligem Aufheizen am Probenhalter fest rostet. Infolgedessen musste der Probenhalter mitsamt der Welle aus dem Ofen genommen werden. Bei Probe 1 gab es dabei so große Schwierigkeiten, dass auf den Kristallen in Abbildung 2.8 links noch Flussreste zu sehen sind. Probe 2, wo keine Probleme aufgetreten sind, zeigt diese nur vereinzelt.

An beiden Proben wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen und die Position der Reflexe ausgewertet. Es handelt sich um Li_3N mit einer geringen Menge an nicht näher identifizierter Fremdphase. Die zwei Proben ergaben Kristalle mit plättchenartigem Habitus und einer maximalen Größe von etwa 20 mm^2 bei einer Dicke von weniger als 1 mm. Beim Mörsern einiger Kristalle konnte kein Unterschied an Li-Inklusionen festgestellt werden. Beide Proben verkleben beim Mörsern aufgrund der freigesetzten Li-Einschlüsse. Diese treten auf, wenn man die Kristalle zerdrückt.

Insgesamt konnte mit der neuen Methode keine Verbesserung der Kristallqualität festgestellt werden. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Züchtung relativ weit oberhalb der Schmelztemperatur von Li (180°C) abläuft, sodass auch dann starke Konvektion in der Schmelze vorliegt, wenn der Tiegel nicht gedreht wird.

2.1.3. Festkörperreaktionen

Bei einer Festkörperreaktion werden im Allgemeinen zwei oder mehr Festkörper gemeinsam erhitzt. An den Kontaktflächen kommt es zur Reaktion. Da es sich um Festkörper handelt, müssen die Atome dafür zunächst von ihren Bindungspartnern getrennt werden (was bei Ionen in einem Lösungsmittel nicht der Fall ist), deshalb wird eine hohe Aktivierungsenergie für die Reaktion benötigt, die in der praktischen Umsetzung durch eine hohe Ofentemperatur realisiert wird. Diese begünstigt außerdem die Diffusion der Teilchen, sodass es bei räumlich getrennten Festkörpern beziehungsweise Pulverkörnchen zum Gasphasentransport kommt.

Festkörperreaktionen wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich für die Synthese von $\text{K}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ -Verbindungen verwendet, die in Kapitel 3.5 behandelt werden. Als Tiegel wurden Rohre aus Ni verwendet (Details zum Material siehe Anhang A), deren Enden zusammen gedrückt und anschließend analog zu Nb-Tiegeln im Lichtbogenofen in der Glovebox verschweißt wurden. Ni als Teil der Zielphase nimmt an der Reaktion teil. Versuche, K_2NiO_2 im Nb-Tiegel herzustellen, zeigten, dass dieses sich unter sonst gleichen Bedingungen nur im Ni-Tiegel bildet.

K_2O und NiO wurden im Verhältnis 2:1 eingewogen. Hergestellt wurde K_2O von F. Breitner

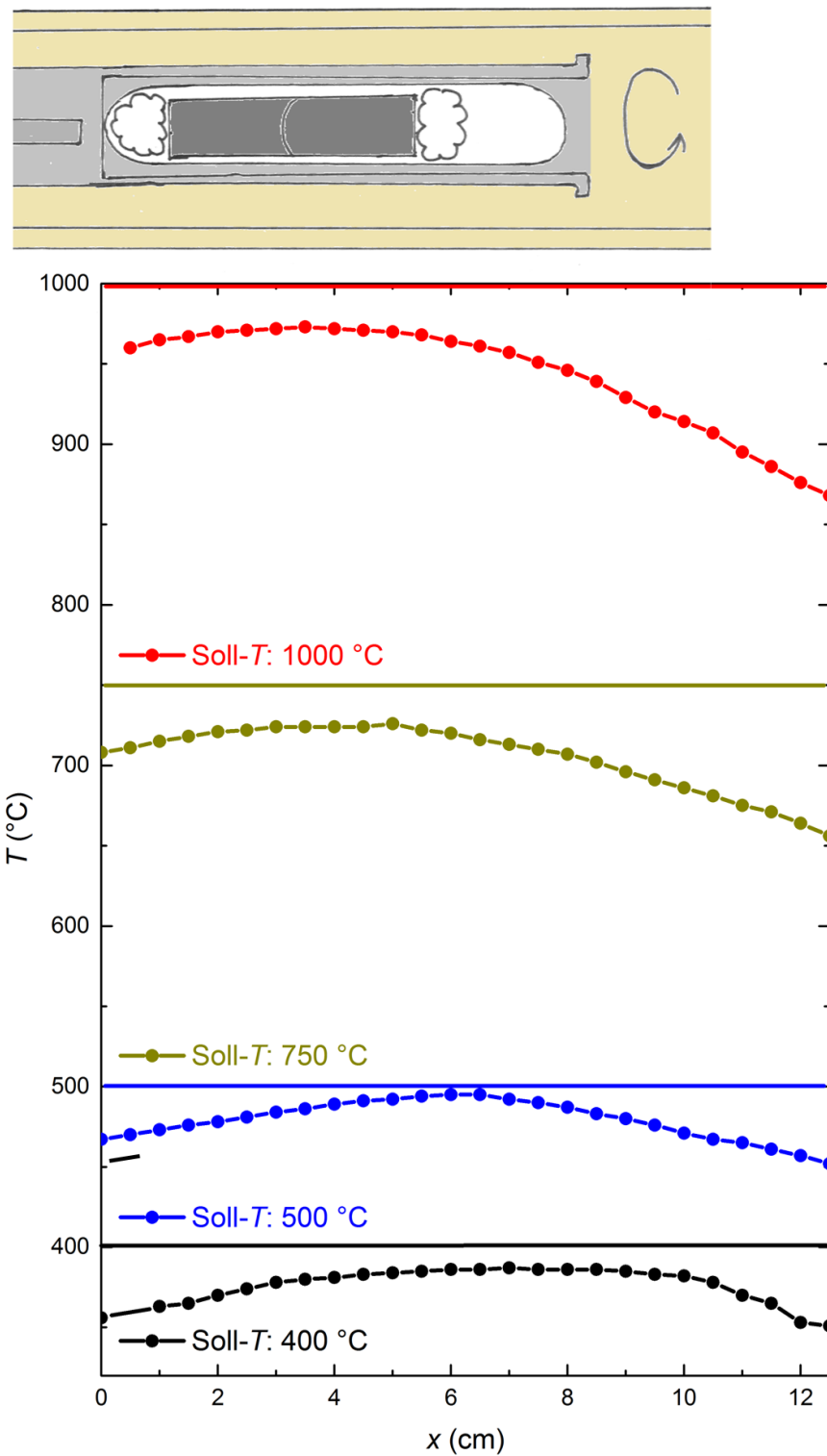


Abbildung 2.6.: Temperatur T des Ofens in Abhängigkeit von der Position des Thermometers x für verschiedene Soll-Temperaturen. Oben ist schematisch der Probenhalter eingefügt. Der Nullpunkt ist durch den Boden des Probenhalters definiert.

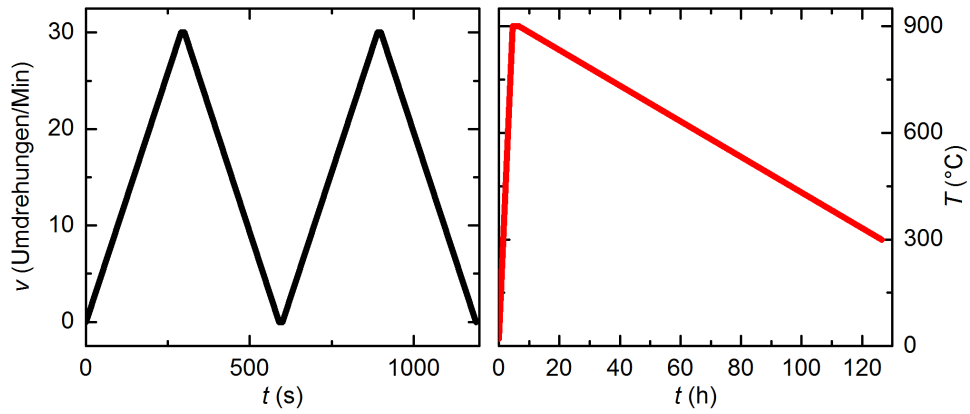


Abbildung 2.7.: Idealisiertes Geschwindigkeits- (links) und Temperaturprofil (rechts) der Proben 1 und 2. Beim Geschwindigkeitsprofil sind zwei Zyklen eingezeichnet.

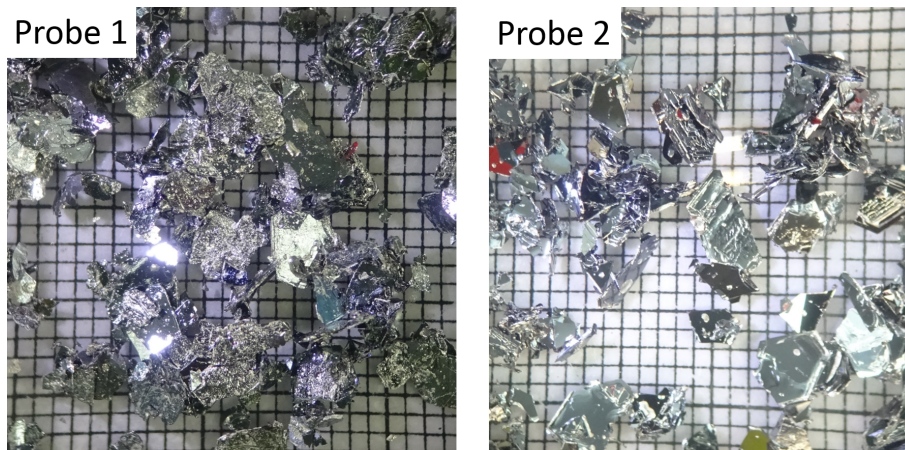


Abbildung 2.8.: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Auswahl an Li₃N-Kristallen auf Millimeterpapier. Links: Züchtung mit Drehung des Probenhalters. Rechts: Züchtung ohne Drehung des Probenhalters.

und T. Grünwald am Lehrstuhl Experimentalphysik VI, an dem auch diese Arbeit entstand. Dazu wurde reines K in eine Ampulle gegeben und diese mit O₂ geflutet. Nach zwei bis drei Tagen war K zu K₂O umgesetzt.

Der geschlossene Ni-Tiegel mit den Ausgangsmaterialien wurde analog zu Kapitel 2.1.1 in eine Quarzampulle eingeschweißt und zunächst mit 100 K/h auf 500°C erhitzt. Nach einer Wartezeit von 7 h wurde die Temperatur mit gleicher Rate auf 750°C erhöht und dort für 2 h gehalten, bevor mit 20 K/h auf 600°C abgekühlt wurde. Nach weiteren 7 h wurde der Ofen ausgeschaltet. Das Ergebnis war ein hellgrünes Pulver.

2.2. Strukturelle Charakterisierung

Ist der Herstellungsprozess der Proben abgeschlossen, stellt sich in erster Linie die Frage danach, um welche Verbindung es sich handelt und gegebenenfalls wie stark sie dotiert ist. Tatsächlich zeigten Li₄SrMnN₃ (Kapitel 3.2.3) und K₄Ni₃O₆ (Kapitel 3.5.2), dass auch die Frage nach Fremdphasen zu interessanten Ergebnissen führen kann. Die zu diesem Zweck in dieser Arbeit verwendeten Methoden sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

2.2.1. Laue-Rückstreu-Methode

Die Laue-Rückstreu-Methode wird üblicherweise zur kristallografischen Orientierung von Proben verwendet, kann aber auch zur Phasenanalyse genutzt werden. Bei diesem Verfahren wird ein kontinuierliches Spektrum von Röntgenstrahlen an einer idealerweise einkristallinen Probe gestreut und von einem Flächendetektor registriert. Das so entstandene, meist hochsymmetrische Bild stellt das reziproke Gitter des Kristalls dar.

Auch in dieser Arbeit wurden Laue-Aufnahmen in erster Linie zur Orientierung der Proben verwendet. Sie hängt vom Winkel des einfallenden Röntgenstrahls zur Flächennormalen des Kristalls ab. Bei einem plättchenförmigen Kristall steht diese in der Regel parallel zur *c*-Achse, bei einem stäbchenförmigen ist die *c*-Achse meist parallel zur Stäbchenachse. Dies wurde durch die Laue-Aufnahmen bestätigt, und ist darauf zurückzuführen, dass der Habitus von in einer Schmelze frei gewachsenen Kristallen die Symmetrie der Einheitszelle widerspiegelt. In einzelnen Fällen bot sich die Methode auch zur Phasenunterscheidung an. Dies war insbesondere bei den Li₄SrN₂-Verbindungen der Fall, da eine optische Unterscheidung zu Li₃N meist schwierig war. Das tetragonale Gitter der Li₄SrN₂-Verbindungen schlägt sich in einer 4-zähligen Symmetrie des Laue-Bildes nieder, die sich von der 6-zähligen Symmetrie des hexagonalen Gitters von Li₃N deutlich unterscheidet.

Zum Anbringen der Proben und zum Schutz vor Oxidation diente Apiezon M Fett der Firma *M & I Materials Ltd.* und Paraffinöl. Für erste, grobe Messungen war eine Belichtungszeit von 30 s mit einer großen Blende ausreichend, genauere Messungen benötigten eine Belichtungszeit von 600 s und eine kleinere Blende. Bei sehr schwachen Messsignalen wurde zum Teil auch länger belichtet.

Für die Aufnahmen wurde eine digital Dual FDI NTX Kamera von Photonic Science verwen-

det. Für die Röntgenröhre wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV mit einem Strom von 30 mA genutzt.

2.2.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (kurz PXRD von engl. *Powder-X-Ray-Diffraction*) ist ein der Laue-Methode in dem Sinne ähnliches Verfahren, dass auch hier Röntgenstrahlen an einer Probe gebeugt und gemessen werden. Während für die Laue-Methode ein kontinuierliches Spektrum zum Einsatz kommt, wird bei der Röntgenpulverdiffraktometrie ein monochromatischer Röntgenstrahl an einem Pulver gestreut.

Die Methode wurde in dieser Arbeit zur Phasenanalyse verwendet. Da keine Gitterparameter bestimmt werden sollten, wurde auf ein ausführliches Refinement verzichtet. Vorhandene Kristalle wurden entweder gemörsert, oder direkt der Einkristall betrachtet. Letzteres hat den Nachteil, dass dieser orientiert ist und Reflexe nur entlang einer Richtung gemessen werden können. Verwendet wurden zwei Probenhalter. Der erste konnte in der Glovebox mit Kapton-Folie überzogen und luftdicht verschlossen werden. Auf dem zweiten wurden die Proben mithilfe von Paraffinöl vor Oxidation geschützt.

Durchgeführt wurden die Messungen mit einem Rigaku Miniflex 600 X-ray Powder Diffraktometer, das einen Winkelbereich von $2\theta_{\max} = 10^\circ - 140^\circ$ abdeckt und die Cu-K α -Linie ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) verwendet. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit dem Programm PDXL 2 [56] analysiert.

Sowohl das Laue-Verfahren als auch Pulverdiffraktometrie können auch mit Neutronen anstelle von Röntgenstrahlung betrieben werden, was neben der Kristallstruktur zusätzlich Informationen über die magnetische Struktur einer Probe liefert.

2.2.3. Inductively-Coupled-Plasma Optical-Emission-Spektroskopie (ICP-OES)

Die ICP-OES ist ein Verfahren, das Zugang zur Zusammensetzung einer Probe gibt. Zu diesem Zweck werden die Proben in einer Flüssigkeit gelöst und diese anschließend zerstäubt. Mithilfe einer Spule wird dem verdünnten Gas induktiv Energie zugeführt und dieses in den Plasma-Zustand versetzt. Das Spektrum des emittierten Lichtes hängt von der Zusammensetzung des Plasmas ab und lässt so Rückschlüsse auf diese zu. Der Vorteil dieser Methode gegenüber anderen gängigen Verfahren, wie zum Beispiel energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), ist, dass sich auch leichte Elemente gut detektieren lassen, selbst in Anwesenheit von schwereren. Die Intensität der Spektrallinien gibt direkten Zugriff auf die Konzentration eines Elementes in der Lösung. Diese lässt sich bei bekannter Probenmasse in eine Stoffmenge umrechnen, sodass man die Stoffmengenverhältnisse in der Probe erhält.

In Vorbereitung auf die Messung wurden Proben von 3-5 mg in 4 ml verdünnter Salzsäure (37%) und 46 ml deionisiertem Wasser gelöst. Bei kleineren Proben wurde entsprechend skaliert. Während der Präparation kamen die Proben an Luft, eine eventuelle Oxidation hat aber keinen Einfluss auf die Messergebnisse, da sich dadurch die Stoffmengenverhältnisse nicht ändern. Insbesondere bei dotierten Verbindungen wurden nach Möglichkeit mehrere Proben ge-

messen, um Informationen über Konzentrationsschwankungen innerhalb einer Züchtung zu erhalten. So sollte die Übertragbarkeit der ICP-OES-Ergebnisse auf andere Kristalle der entsprechenden Züchtung getestet werden. Da es sich um ein destruktives Verfahren handelt, wurde teilweise darauf verzichtet, ICP-OES-Messungen direkt an den Proben durchzuführen, die auch für die physikalischen Untersuchungen verwendet wurden.

Die Messungen wurden an einem Varian-Vista-MPX von A. Mohs am Lehrstuhl Experimentalphysik V der Universität Augsburg durchgeführt.

2.3. Physikalische Charakterisierung

Nachdem die Proben hergestellt und ihre Zusammensetzung und Qualität überprüft und sicher gestellt wurde, erfolgte die Messung ihrer physikalischen Eigenschaften. Zunächst werden die Messungen der magnetischen Eigenschaften der Proben in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Ergänzend wurden Messungen der Wärmekapazität (siehe Kapitel 2.3.2) durchgeführt.

2.3.1. Magnetisierungsmessungen

Für die Messung der magnetischen Eigenschaften der Proben wurde ein 7 T Magnetic Property Measurement System (QD-MPMS3-VSM) der Firma Quantum Design verwendet. Eine Probe wird darin durch zwei entgegengesetzt gewickelte Spulen gefahren. Das magnetische Moment der Probe induziert in den Spulen eine Spannung, die im weiteren Verlauf in das magnetische Moment zurück übersetzt wird. Weitere Details zum Messprinzip sind in Referenz [57] dargestellt.

Für die Messung des magnetischen Momentes mit einem MPMS gibt es verschiedene Möglichkeiten, wovon hier kurz die beiden in dieser Arbeit verwendeten vorgestellt werden. Zum einen kann die Probe durch den gesamten Detektor gefahren werden. Der Computer fittet die entstehende Strom-Ortskurve und berechnet daraus das magnetische Moment. Dieses Verfahren nennt sich „Direct current“ (DC). Zum anderen gibt es die Möglichkeit, nur am Anfang eine DC-Messung durchzuführen, um die genaue Position der Probe auf dem Probenhalter zu erhalten („centern“). Bei allen weiteren Messungen wird anschließend um diese Stelle vibriert. Deshalb nennt sich das Verfahren „Vibrational Sample Measurement“ (VSM).

Eine VSM-Messung hat gegenüber einer DC-Messung den Vorteil, dass sie wesentlich schneller ist. Deshalb ist es bei einer DC-Messung notwendig, vor jedem Messpunkt das angelegte Magnetfeld und die Temperatur der Probe zu stabilisieren, während eine VSM-Messung schnell genug ist, dass die Veränderungen im Magnetfeld und der Temperatur, insbesondere bei niedriger Sweep-Rate, als vernachlässigbar angenommen werden. Jedoch ist die mechanische Kraft, die durch die Vibration auf die Probe ausgeübt wird, so groß, dass eine VSM-Messung nicht mit jedem Probenhalter durchgeführt werden kann.

Verwendet wurde eine Reihe von Probenhaltern, die im Folgenden kurz beschrieben werden. Für den Strohhalhalter wird die Probe mit zwei längs geschnittenen Strohhalmen in

einen weiteren Strohhalm geklemmt. Über einen Adapter wird dieser am Probenstab befestigt. Der Vorteil dieses Probenhalters ist, dass er fast keinen Untergrund verursacht. Versuche, diesen zu quantifizieren, ergaben, dass er sich an der unteren Grenze des Messbereichs befindet ($< 1,4 \cdot 10^{-5}$ emu). Daher ist dieser Probenhalter insbesondere für Proben, die ein kleines Messsignal verursachen, sehr gut geeignet. Der Nachteil dieses Probenhalters ist, dass die Strohhalm laut Herstellerangaben ab 350 K schmelzen, sodass der maximale Temperaturbereich des MPMS (1,8 - 400 K) nicht voll ausgeschöpft werden kann. Der Vergleich einer DC- und einer VSM-Messung an derselben Probe ergab keinen Unterschied, doch können kleine oder sehr dünne Proben während der Messung verrutschen, wenn im VSM-Modus gemessen wird, deshalb wurde vor dem Einbau von Hand getestet, ob die Probe für eine VSM-Messung fest genug zwischen den Strohhalm eingeklemmt ist.

Ebenfalls Gebrauch von einem äußeren Strohhalm macht der Torlon-Probenhalter. Während im reinen Strohhalmhalter Proben mit plättchenartigem Habitus nur mit ihrer Flächennormale senkrecht zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet werden können, zeigt diese beim Torlon-Probenhalter parallel dazu. Der Torlon-Probenhalter besteht neben dem äußeren Strohhalm aus zwei passgenauen Torlon-Scheiben, die in den Strohhalm gezwängt werden und zwischen denen die Probe platziert werden kann. Weiter fixiert werden die Torlon-Scheiben, indem mit einer Pinzette oberhalb und unterhalb von ihnen Löcher in den Strohhalm gestochen werden. Diese sorgen gleichzeitig dafür, dass das im oberen Bereich des Strohhalms eingeschlossene Gas abgepumpt werden kann. Der Sitz der Torlon-Scheiben ist jedoch nicht gut genug, um VSM-Messungen mit diesem Probenhalter durchzuführen. Dazu kommt ein relativ hoher Untergrund, doch Messungen mit dem Magnetfeld parallel zur Flächennormale eines Plättchens sind mit anderen Probenhaltern schwierig.

Ein weiterer Probenhalter ist der Quarzstab. Bei diesem Probenhalter werden die Proben mit GE Varnish-Kleber der Firma *Cryoandmore* auf einen Quarzstab aufgeklebt, was sie mechanisch sehr stabil macht und daher VSM-Messungen erlaubt. Der Quarzstab selbst erzeugt praktisch keinen Untergrund, der Untergrund des Klebers wurde sorgfältig gemessen und abgezogen. Dies wird dadurch erleichtert, dass das magnetische Messsignal proportional zu dessen Masse ist, sodass ein einmal gemessener Untergrund auf andere Messungen skaliert werden kann. Eine Messung mit dem Magnetfeld senkrecht zur Flächennormale eines Plättchens lässt sich gut durchführen, für eine Messung parallel zur Flächennormale muss man das Plättchen mit seiner größten Seite senkrecht zum Quarzstab aufkleben, was auch dadurch erschwert wird, dass sich der Kleber während des Trockenvorgangs stark zusammenzieht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher stattdessen der Torlon-Probenhalter verwendet und der Quarzstab nur für Messungen an Proben mit einem stäbchenförmigen Habitus oder senkrecht zur Flächennormale eines Plättchens genutzt. Eine zeitabhängige Magnetisierungsmessung des Klebers gleich nach dem Auftragen bei Raumtemperatur zeigte, dass der Untergrund nach etwa 30 Minuten trocken konstant bleibt.

Für pulverförmige Proben eignet sich der Messinghalter besonders gut. Bei diesem wird Pulver zwischen zwei Plastikstücke gepresst, die wiederum im Messinghalter eingeklemmt werden. Der Untergrund ist im Vergleich zu den anderen Probenhaltern relativ hoch und hängt stark

und nichtlinear vom Abstand der Plastikstücke ab. Der Probenhalter ist sehr stabil und gut für VSM-Messungen geeignet.

Der letzte im Rahmen dieser Arbeit verwendete Probenhalter ist der Rotator, wobei es sich eigentlich um drei verschiedene Probenhalter handelt, von denen zwei verwendet wurden. Gemeinsam haben alle drei Probenhalter, dass sie es ermöglichen, die Probe während der Messung um eine bestimmte Achse zu drehen. Welchen Rotator-Probenhalter man benutzt, hängt davon ab, um welche der drei Kristallachsen gedreht werden soll. Verwendet wurden der Standard- und der Dünnfilm-Probenhalter. Mit dem Standardprobenhalter kann man die Flächennormale eines Plättchens um einen bestimmten Winkel relativ zum äußeren Magnetfeld drehen, beim Dünnfilm-Probenhalter ist die Flächennormale parallel zur festen Achse. Die Winkel sind relativ und können nach Anschluss des Probenhalters neu definiert werden. Dieser Prozess wurde bei jeder Messung durchgeführt, bevor die Proben eingebaut wurden. Um den relativ hohen Untergrund entsprechend angepasst zu erhalten, wurde nach jeder Messung lediglich die Probe entfernt und anschließend, ohne die Winkel neu zu definieren, gemessen. Entfernt man die Probe vorsichtig, bleibt der Kleber, mit dem sie befestigt wurde, am Probenhalter und wird bei der Untergrundmessung berücksichtigt. Wegen der vielen fragilen und teilweise beweglichen Teile können die Rotator-Probenhalter nur im DC-Modus verwendet werden.

Ein besonderes Augenmerk lag darauf, den Hintergrund, der durch eine ferromagnetische Fremdphase in der Probe (typischerweise elementares Fe oder Ni) ausgelöst wird, zu berücksichtigen. Um einen signifikanten Beitrag zur Magnetisierung zu erzeugen, genügen bereits kleine Mengen einer solchen Fremdphase, deren Anteil an der Masse der Probe vernachlässigt werden kann. Für die Bearbeitung der Daten wurden drei Annahmen gemacht: (1) Die Magnetisierung der Probe steigt bei 300 K linear mit einem äußeren Magnetfeld. (2) Die Fremdphase besitzt eine Curie-Temperatur, die deutlich oberhalb von 300 K liegt. (3) Das Messsignal der Fremdphase ist temperaturunabhängig. Am schlechtesten erfüllt war der letzte Punkt.

Bestimmt wurde der Anteil der ferromagnetischen Fremdphase aus der $M(H)$ -Kurve bei 300 K. Die Fremdphase sättigt schnell mit steigendem Magnetfeld und liefert zu höheren magnetischen Feldern nur noch einen konstanten Offset. Indem der lineare Anstieg der Kurve bei hohem magnetischen Feld als vollständig von der Probe verursacht angenommen wird, können der Beitrag der Probe und der ferromagnetischen Fremdphase voneinander getrennt werden. Indem der ferromagnetische Hintergrund als temperaturunabhängig angenommen wird, kann er auf alle weiteren durchgeführten Messungen übertragen werden. Der Vorgang ist analog zur Honda-Owen-Methode [58, 59].

Für die Bestimmung des effektiven magnetischen Moments, μ_{eff} , und der Weiss-Temperatur, Θ_W , wurde das magnetische Moment temperaturabhängig in einem äußeren Magnetfeld von $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ gemessen. Bei diesem magnetischen Feld können alle ferromagnetischen Anteile der Probe als gesättigt angenommen werden. Anschließend wurde die Kurve mit einem modi-

fizierten Curie-Weiss-Gesetz (für das unmodifizierte Curie-Weiss-Gesetz siehe Gleichung 1.5) gefittet:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta_W}, \quad (2.1)$$

wobei T die Temperatur ist. C wird als Curie-Konstante bezeichnet und ist eine Zusammenfassung verschiedener Konstanten und μ_{eff} . Sie ist wie folgt definiert:

$$C = N_A \frac{\mu_0 \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}, \quad (2.2)$$

wobei es sich bei N_A um die Avogadro-Konstante und bei k_B um die Boltzmann-Konstante handelt. Ein temperaturunabhängiger Offset, durch den typischerweise diamagnetische und kleine ferromagnetische Beiträge korrigiert werden, wird durch χ_0 aus Gleichung 2.1 repräsentiert. Die Größe von χ_0 ist damit auch ein Maß für die Qualität des Fits und die Anwendbarkeit des Curie-Weiss-Gesetzes, das in Kapitel 1.1 diskutiert wurde. Vernachlässigt man χ_0 , kann man $1/C$ durch einen linearen Fit von $1/\chi(T)$ aus Gleichung 2.1 bestimmen. In Referenz [60] wurden beide Methoden am Beispiel von Fe-dotiertem Li_3N verglichen und gezeigt, dass das resultierende effektive magnetische Moment beim nichtlinearen Fit immer etwas größer ist. Wann immer möglich wurde in dieser Arbeit der nichtlineare Fit verwendet, doch in Ausnahmefällen konvergierte dieser nicht. War dies der Fall, so findet sich eine Anmerkung an den entsprechenden Stellen in Kapitel 3.

2.3.2. Spezifische Wärmekapazität

Ergänzend zu den Magnetisierungsdaten wurde die spezifische Wärmekapazität gemessen. Definiert ist sie als die Energie, die einem Stoff zugeführt werden muss, um seine Temperatur um 1 K zu erhöhen. Es tragen Gitterschwingungen, magnetische und elektronische Anteile bei. Die Messung der spezifischen Wärmekapazität liefert entsprechend ergänzende Informationen über viele physikalische Eigenschaften eines Materials. Besonders sensitiv reagiert sie auf Phasenübergänge. Sie stellt außerdem Informationen über die Entropie einer Probe zur Verfügung. Gemessen wurde sie wahlweise mit einem 14 T PPMS (Modell PM-972) oder einem 0 T PPMS (Modell PM-985), beide hergestellt von Quantum Design. Um die spezifische Wärmekapazität zu messen, wird ein Heizpuls auf die Probe gegeben. In allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde die Probe dadurch um 2 % ihrer aktuellen Temperatur aufgeheizt. Die Erhöhung der Probentemperatur und deren Relaxation werden gemessen und aus einem Fit die spezifische Wärmekapazität bestimmt. Weitere Details des Messverfahrens können in Referenz [61] nachgeschlagen werden. Für die Messungen an $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ wurde außerdem die in Referenz [62] beschriebene He^3 -Option verwendet, um den zugänglichen Messbereich von 1,8 K - 400 K auf 0,38 K - 400 K zu erweitern.

Für die Messungen der spezifischen Wärmekapazität wurde zuerst der Untergrund (hier als „Addenda“ bezeichnet) gemessen. Dafür wurde etwa 1 mg Apiezon N Fett auf die Probenplattform aufgetragen. Dieses sorgt für eine gute thermische Anbindung zwischen der Platt-

form und der Probe. Nach der Messung der Addenda wurden die Proben aufgebracht. Trägt man bei der Auswertung direkt die spezifische Wärmekapazität C gegen die Temperatur T auf, so lassen sich Phasenübergänge gut bestimmen. Trägt man dagegen C/T gegen T^2 auf, so kann man bei tiefen Temperaturen über

$$\frac{C}{T}(T^2) = \gamma + \beta T^2 \quad (2.3)$$

den Offset γ und die Steigung β bestimmen. Der Sommerfeld-Koeffizient, γ , stellt den elektronischen Anteil an der spezifischen Wärmekapazität dar. Bei einem Isolator gilt $\gamma = 0$. Der Phononenanteil an der spezifischen Wärmekapazität dagegen wird durch β beschrieben (Seite 170 in Referenz [63]).

Die Entropie, S , erhält man, wenn man nach $S = \int C/T \, dT$ die spezifische Wärmekapazität integriert. Nach dem Dulong-Petit-Gesetz nähert sie sich bei hohen Temperaturen dem Wert $C = 3nR$, wobei R die molare Gas-Konstante darstellt und n die Zahl der Atome in der Summenformel. Bei hohen Temperaturen überlagert der Phononenbeitrag alle anderen Beiträge zur spezifischen Wärmekapazität, sodass diese in erster Linie durch die $3n$ -Schwingungsmoden gegeben ist.

3. Ergebnisse

Nachdem im vorigen Kapitel beschrieben wurde, wie die Proben prinzipiell hergestellt und untersucht wurden, werden hier die Ergebnisse vorgestellt und interpretiert. Zunächst werden die jeweiligen Verbindungen und die zugehörige Fragestellung vorgestellt und anschließend auf ihre strukturellen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu Fe-dotiertem Li_3N eingegangen werden. In allen Unterkapiteln wird es dabei auch um die Frage gehen, inwieweit die jeweilige Verbindung hohe magnetische Anisotropie und ungequenchte orbitale Momente aufweist.

3.1. $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$

3.1.1. $T = \text{Mn, Co}$

Für die weiterführenden Untersuchungen an dotiertem Li_3N wird zunächst die gleichzeitige Dotierung von Li_3N mit Mn und Co behandelt. Ausgangspunkt hierfür bildete die Entdeckung, dass die magnetische Anisotropie in dotiertem Li_3N in der Reihenfolge $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ zwischen Easy-Plane- und Easy-Axis-Verhalten alterniert [5]. Dieses sollte durch gleichzeitige Dotierung mit zwei $3d$ -Übergangsmetallen näher untersucht werden.

Erste Arbeiten zu diesem Thema lieferten im Jahr 2014 V. P. Antropov und V. N. Antonov [23]. Sie errechneten die MAE von dotiertem Li_3N in Abhängigkeit des Winkels für $T = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$. Die Ergebnisse sind schematisch in Abbildung 3.1 gezeigt. Für alle Dotierungen ergibt sich das gleiche Energieniveauschema. Dieses spaltet in ein Majoritäts- und ein Minoritätsband auf. Das Majoritätsband liegt energetisch günstiger. In Mn-dotiertem Li_3N ist das niedrigste Kristallfeldniveau vollständig besetzt (rot in Abbildung 3.1). Dies führt zu schwacher magnetischer Anisotropie mit Easy-Plane-Verhalten. In Fe-dotiertem Li_3N dagegen stehen für ein Elektron zwei gleichwertige Kristallfeldniveaus zur Verfügung (gelb in Abbildung 3.1). Durch die sukzessive Füllung bilden sich als Grundzustand in der Reihenfolge $\text{Cr} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$ abwechselnd vollständig und unvollständig gefüllte Kristallfeldniveaus aus, was zu der beobachteten alternierenden Anisotropie mit Wechsel zwischen Easy-Plane- und Easy-Axis-Verhalten führt.

Im Jahr 2015 folgten ähnliche Voraussagen von L. Ke und M. van Schilfhaarde [24], die im gleichen Jahr experimentell bestätigt wurden [5]. Genutzt wird die sogenannte *Rigid-Band-Approximation*, bei der davon ausgegangen wird, dass das Energieniveauschema unabhängig von der Art des Übergangsmetalls ist, mit dem Li_3N dotiert wird und sich nur die Zahl der zur Verfügung stehenden Elektronen ändert. Mit diesem einfachen Modell konnte die experimen-

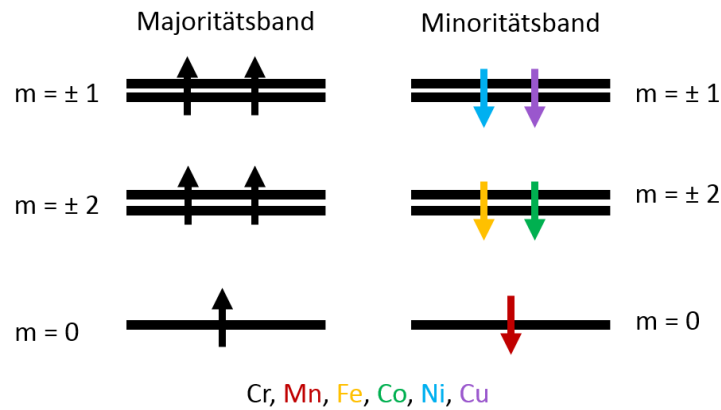


Abbildung 3.1.: Schematisches Energieniveauschema von dotiertem Li_3N nach [23]. Die Energieniveaus spalten in ein Majoritäts- und ein Minoritätsband auf, wobei das Majoritätsband energetisch günstiger liegt.

Tabelle 3.1.: Nominelle Einwaage und realer Mn- und Co-Gehalt der gleichzeitig mit Mn und Co dotierten Li_3N -Proben.

$\text{Li}_{3-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{N}$			
Nominell		Real	
x	y	x	y
0,1	0,2	0,07	0,31
0,2	0,1	0,20	0,20
0,25	0,05	0,46	0,07

tell beobachtete alternierende magnetische Anisotropie qualitativ gut beschrieben werden.

Die Art und Stärke der magnetischen Anisotropie in dotiertem Li_3N beruht folglich in erster Linie darauf, bis zu welchem Grad seine Orbitale gefüllt sind. Grundlage für die Arbeiten in diesem Kapitel bildete die Frage, ob man durch gleichzeitige Dotierung von Mn und Co in Li_3N den Zustand des im Periodensystem zwischen diesen beiden Elementen liegenden Fe reproduzieren könnte. Anders ausgedrückt: Wie überlagern die Beiträge zur Magnetisierung der einzelnen Ionen zur gesamten Magnetisierung?

Zwei mögliche Szenarien sind denkbar: Erfolgt die magnetische Wechselwirkung zunächst zwischen den Ionen und bildet sich daraus die Gesamtmagnetisierung, sollte in erster Linie die durchschnittliche Anzahl der Elektronen pro Ion entscheidend sein. In diesem Fall sollte die magnetische Anisotropie von gleichzeitig mit Mn und Co dotiertem Li_3N ein ähnliches Verhalten wie im Falle von Fe-dotiertem Li_3N aufweisen. Agieren die Ionen dagegen unabhängig voneinander und überlagern sich lediglich ihre Einzelbeiträge zur Magnetisierung, wird eine gleichzeitige Dotierung mit Mn und Co ähnliche Ergebnisse wie die reinen Mn- und Co-Dotierungen liefern.

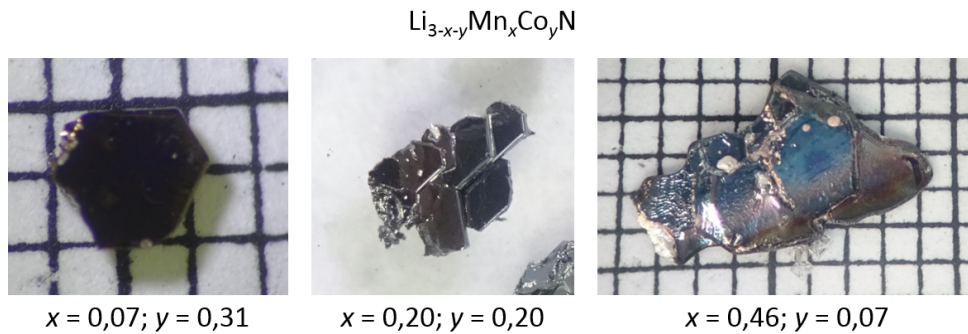


Abbildung 3.2.: Lichtmikroskopische Aufnahmen von gleichzeitig mit Mn und Co dotierten Li_3N -Kristallen auf Millimeterpapier. Auf allen Aufnahmen erkennt man den hexagonalen Habitus.

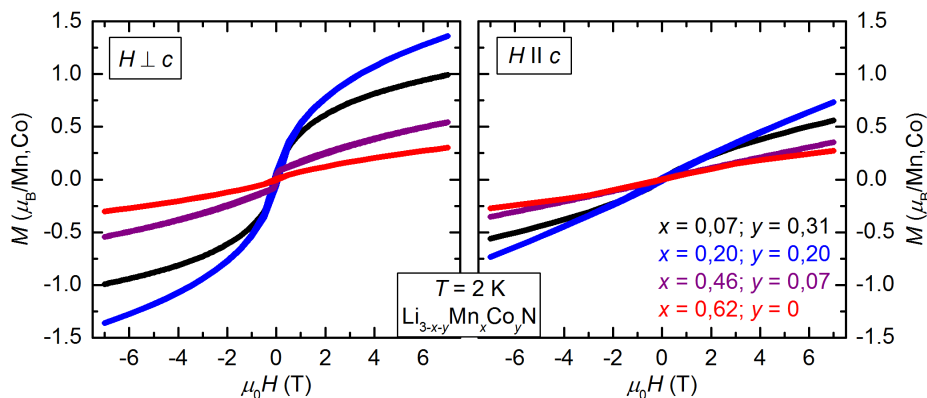


Abbildung 3.3.: Vergleich der Magnetisierungsmessungen von gleichzeitig mit Mn und Co dotiertem Li_3N . Links: Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung senkrecht zur kristallographischen c -Achse. Rechts: Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung parallel zur kristallographischen c -Achse.

Hergestellt wurden drei verschiedene Proben mit unterschiedlichem Mn- und Co-Gehalt. Das Verfahren erfolgte wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Der reale T -Gehalt wurde mittels ICP-OES bestimmt. Auffällig ist, dass der reale Co-Gehalt die nominelle Einwaage stets deutlich übersteigt. Abbildung 3.2 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen typischer Kristalle auf Millimeterpapier. Alle drei Kristalle weisen hexagonalen Habitus auf, der die hexagonale Struktur der Einheitszelle widerspiegelt.

Abbildung 3.3 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung für verschiedene Richtungen und Dotierungsgrade in einem Bereich von $\mu_0H = \pm 7 \text{ T}$ bei $T = 2 \text{ K}$. Links ist die Messung $H \perp c$ und rechts die Messung $H \parallel c$ dargestellt. In der rechten unteren Ecke ist der Mn- (x) und Co-Gehalt (y) der Proben angegeben. Sofort offensichtlich ist, dass die Magnetisierung bei Messung $H \perp c$ für alle Proben größer ist wie für $H \parallel c$. Es handelt sich demnach um ein Easy-Plane-System. Dies gilt unabhängig von Art und Grad der Dotierung.

Tabelle 3.2.: Vergleich der effektiven magnetischen Momente von gleichzeitig mit Mn und Co dotiertem Li_3N .

$\text{Li}_{3-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{N}$		$\mu_{\text{eff}} \left[\frac{\mu_{\text{B}}}{\text{Mn,Co}} \right]$	
x	y	$H \parallel c$	$H \perp c$
0	0,0096	2,9	3,2
0	0,084	2,6 [5]	3,1 [5]
0	0,36	2,5 [5]	2,7 [5]
0,014	0	5,5 [5]	5,2 [5]
0,07	0,31	1,63	3,15
0,2	0,2	4,32	4,28
0,46	0,07	3,81	3,60
0,62	0	3,37	2,99
0,66	0	3,6 [5]	3,6 [5]
0,88	0	3,77	3,70

In rot ist in Abbildung 3.3 die Messung an einer nur mit Mn dotierten Probe gezeigt. Fügt man ein wenig Co hinzu (violett), nähert sich das Verhalten der reinen Co-Dotierung (letztere wurde aus Referenz [5] entnommen und ist nicht gezeigt). Der Einfluss ist der kleinen Dotierung entsprechend gering. Die schwarze Kurve spiegelt den Verlauf des umgekehrten Falles wieder: Wird Co-dotiertem Li_3N eine kleine Menge Mn beigefügt, überwiegt der Einfluss des Co. Die höchsten Werte, sowohl für die Magnetisierung als auch das effektive magnetische Moment (siehe Tabelle 3.2) zeigt die Probe, in der gleiche Anteile Mn und Co gemessen wurden (blau). Diese übersteigen außerdem die Werte der reinen Co- [5] oder Mn-Dotierung (Abbildung 3.3 rot). Ein Szenario, in dem beide Dotierungen unabhängig voneinander zur Magnetisierung beitragen, kann damit als Ursache für dieses Verhalten ausgeschlossen werden. Andererseits sind diese Werte immer noch kleiner, als die in $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ gemessenen [5].

Aus obigen Überlegungen folgt, dass die gleichzeitige Dotierung von Li_3N mit Mn und Co die magnetischen Eigenschaften des Fe-dotierten Li_3N teils tatsächlich reproduzieren kann. Die Sättigungsmagnetisierung und das effektive magnetische Moment sind gegenüber den reinen Dotierungen erhöht. Die magnetische Anisotropie dagegen wird durch die Dotierung nicht beeinflusst. Diese beruht einzig darauf, bis zu welchem Grad die Orbitale gefüllt sind und ist daher unabhängig davon, ob ausschließlich mit Mn und Co, oder mit beiden gleichzeitig dotiert wurde. Es bildet sich in allen drei Fällen Easy-Plane-Verhalten aus.

3.1.2. $T = \text{Mn}$

Die ersten temperaturabhängigen Magnetisierungsdaten an Mn-dotiertem Li_3N -Pulver wurden im Jahr 2001 von R. Niewa *et al.* [25] veröffentlicht. Der Wert von x betrug 0,6. Über

einen Curie-Weiss-Fit wurde ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2,5 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ und eine Weiss-Temperatur von $\Theta_{\text{W}} = -85 \text{ K}$ bestimmt. Aus dem Auftreten einer breiten Anomalie wurde auf mögliche antiferromagnetische Ordnung geschlossen. Diese Anomalie konnte weder in späteren Arbeiten [5] noch in den hiesigen Messungen reproduziert werden, trotz gleichem Mn-Gehalt (siehe Tabelle 3.2 und Abbildung 3.5).

Im Jahr 2014 zeigten Rechnungen zu dem System, dass es Easy-Plane-Verhalten aufweisen sollte [23]. Ein Jahr später wurden erste Magnetisierungsdaten zu Mn-dotierten Li_3N Einkristallen veröffentlicht und das Easy-Plane-Verhalten damit experimentell bestätigt [5]. Für $x = 0,014$ wurde über einen Curie-Weiss-Fit ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5,5 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ für $H \parallel c$ und $\mu_{\text{eff}} = 5,2 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ für $H \perp c$ bestimmt. Für $x = 0,66$ betrug das effektive magnetische Moment dagegen nur $\mu_{\text{eff}} = 3,6 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ (beide Richtungen). Dieses zeigt im Vergleich zum Spin-Only-Value von $4,9 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ nicht nur keine Erhöhung, sondern ist sogar erniedrigt. Diese Beobachtung liefert erste Hinweise darauf, dass das System mit steigendem Mn-Gehalt metallisch wird.

Bereits im Jahr 2003 wurde diese Abnahme des effektiven magnetischen Moments mit steigendem Mn-Gehalt von R. Niewa *et al.* durch Delokalisierung von Elektronen erklärt [64]. Dadurch bilden sich mit steigendem Mn-Gehalt graduell längere Kettensegmente aus, sodass bei $x = 1$ ein metallischer Zustand vorliegt. Mittels X-ray Absorption Spectroscopy konnte in dieser Veröffentlichung außerdem nachgewiesen werden, dass Cu und Ni in dotiertem Li_3N den Oxidationszustand +1 annehmen. Jegliche Ionen im Oxidationszustand +2 konnten durch geringe Mengen Li-Vakanzen ($< 1\%$) erklärt werden.

Ein Jahr später folgten von W. Schnelle *et al.* einzelne Messungen des elektrischen Widerstandes zu jeweils mit Co, Ni und Cu dotiertem Li_3N [65]. Dazu wurden Pulver zu Pellets gepresst und mit einer Van-der-Pauw Methode der elektrische Widerstand gemessen. Für Ni wurde ein Übergang zu metallischem Verhalten bei $x \geq 0,79$ beobachtet. Im Falle der anderen beiden Dotierungsreihen konnte halbleitendes Verhalten festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist jedoch, dass von den Autoren keine Proben mit $x > 0,49$ hergestellt wurden. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ist für keine der Proben gezeigt, das metallische Verhalten wird aus den Absolutwerten geschlossen [65].

Im Jahr 2011 haben S. Wu *et al.* metallisches Verhalten für große x und halbleitendes Verhalten für kleine x bei $T = \text{Co}$ und Ni theoretisch vorhergesagt [66]. V. P. Antropov und V. N. Antonov sagten 2014 isolierendes Verhalten mit einer Energielücke von $0,50 \text{ eV}$ für $T = \text{Mn}$ und $0,58 \text{ eV}$ für $T = \text{Co}$ ($x = 0,17$) voraus [23]. Im selben Jahr konnte für $T = \text{Fe}$ (alle x) durch Messungen an Einkristallen experimentell nachgewiesen werden, dass der spezifische elektrische Widerstand bei Raumtemperatur $\rho > 10^5 \Omega \text{ cm}$ ist [12]. Dies wirft die Frage nach der magnetischen Wechselwirkung auf, da RKKY-Wechselwirkung nur in Metallen auftritt und für direkten oder Super-Austausch die magnetischen Moment zu stark verdünnt sind [6]. Dementsprechend ist nur die Einzelionenanisotropie als Quelle der magnetischen Stabilität möglich.

Um die Frage nach der elektrischen Leitfähigkeit von dotiertem Li_3N zu klären, wurde zunächst Li_3N mit möglichst hohem Mn-Gehalt hergestellt. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe

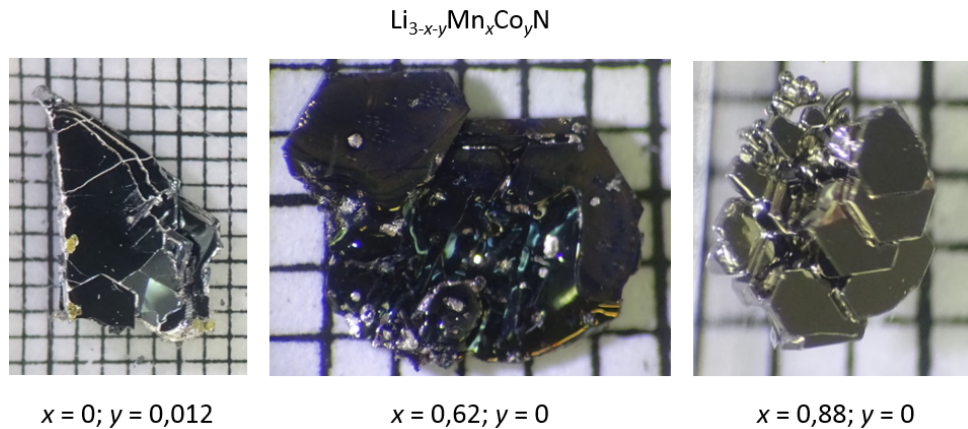


Abbildung 3.4.: Lichtmikroskopische Aufnahmen von mit Mn oder Co dotierten Li_3N -Kristallen auf Millimeterpapier. Mit steigendem Dotierungsgrad werden die Einkristalle tendenziell kleiner.

von Versuchen unternommen und dabei die Stöchiometrie der Einwaage und das Temperaturprofil variiert. Der höchste Mn-Gehalt von $x = 0,88$ wurde mit einem molaren Verhältnis von $\text{Li}_3\text{N}:\text{Mn}:\text{Li} = 1:1:5$ erzielt. Das Temperaturprofil war analog zu dem in Abbildung 2.2 gezeigten. Die Abkühlrate wurde auf $1,04 \text{ K/h}$ reduziert; zentrifugiert wurde bei 625°C .

Abbildung 3.4 zeigt rechts eine lichtmikroskopische Aufnahme einer polykristallinen Probe auf Millimeterpapier. Die Messungen der Magnetisierung und des spezifischen elektrischen Widerstandes wurden an Einkristallen von etwa $1 \times 1 \text{ mm}$ Größe durchgeführt. In der Mitte in Abbildung 3.4 ist ein Einkristall mit einem Mn-Gehalt von $x = 0,62$ gezeigt. Insgesamt lässt sich beobachten, dass die Kristalle mit steigendem Mn-Gehalt tendenziell kleiner werden.

Abbildung 3.5 zeigt links die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, $\chi(T)$, in einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ von $T = 2 - 300 \text{ K}$. Rechts ist die magnetische Feldabhängigkeit bei einer Temperatur von $T = 2 \text{ K}$ und bis $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ abgebildet. In beiden Graphiken sind die Messungen mit $H \parallel c$ in rot und die Messungen mit $H \perp c$ in schwarz dargestellt. Die durchgezogenen Linien beziehen sich auf $x = 0,88$; die gepunktet-gestrichelten auf $x = 0,62$. Es kann erwartungsgemäß für beide Konzentrationen keine Hysterese beobachtet werden. Das effektive magnetische Moment ist für beide Konzentrationen und beide Richtungen in Tabelle 3.2 angegeben. Die Ergebnisse aus Referenz [5] wurden für $x \approx 0,6$ gut reproduziert. Für $x = 0,88$ erhält man qualitativ ein ähnliches Verhalten wie für $x = 0,62$, jedoch mit kleineren Absolutwerten. Wie oben beschrieben, lässt sich dieses Verhalten durch eine stärkere Delokalisierung der Elektronen und damit der Bildung eines metallischen Zustandes erklären. Dieser konnte bis dahin nicht nachgewiesen werden. Ein weiteres Indiz für die Bildung dieses Zustandes für $x = 0,88$ ist, dass die Daten nicht mehr streng dem Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 2.1) folgen, was sich in einer stark erhöhten Weiss-Temperatur von $\Theta_{\text{W}} = -500 \text{ K}$ für $H \parallel c$ und $\Theta_{\text{W}} = -384 \text{ K}$ für $H \perp c$ ausdrückt. Dies lässt auf delokalisierte Elektronen schließen. Die im Vergleich zu anderen $3d$ -Übergangsmetall-dotierungen von Li_3N schwach ausgeprägte magne-

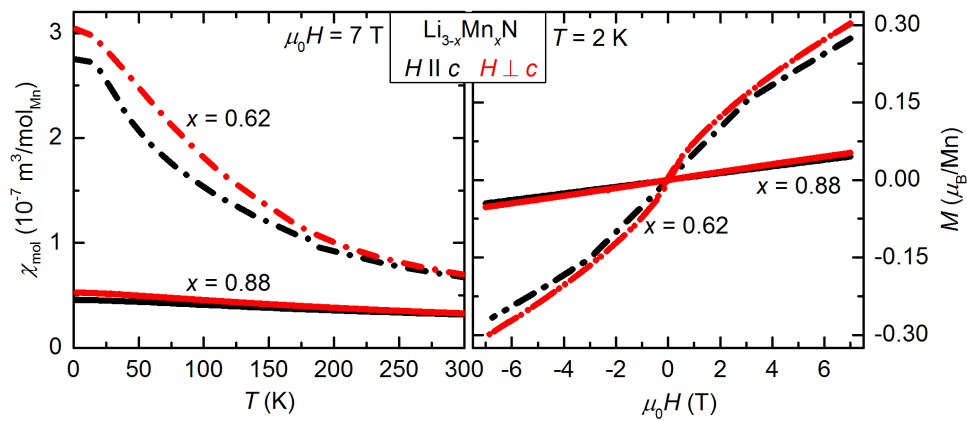


Abbildung 3.5.: Vergleich der Magnetisierungsmessungen von Mn-dotiertem Li_3N für $x=0,62$ (gepunktet-gestrichelte Linien) und $x=0,88$ (durchgezogene Linien). Links: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität. Rechts: Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung.

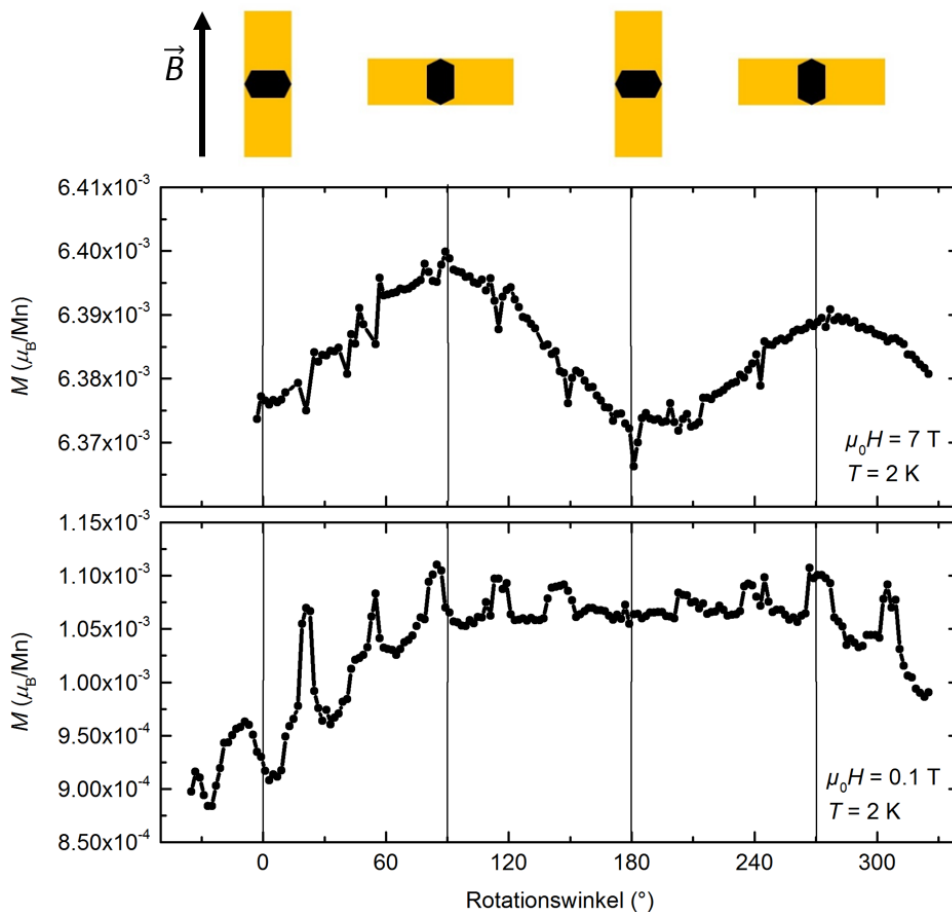


Abbildung 3.6.: Magnetisierung von $\text{Li}_{2,12}\text{Mn}_{0,88}\text{N}$ in Abhängigkeit des Winkels bei $\mu_0H=7\text{ T}$ (oben) und $\mu_0H=0,1\text{ T}$ (unten). Darüber ist schematisch die Ausrichtung der Probe relativ zum Magnetfeld bei 0° , 90° , 180° und 270° eingezeichnet.

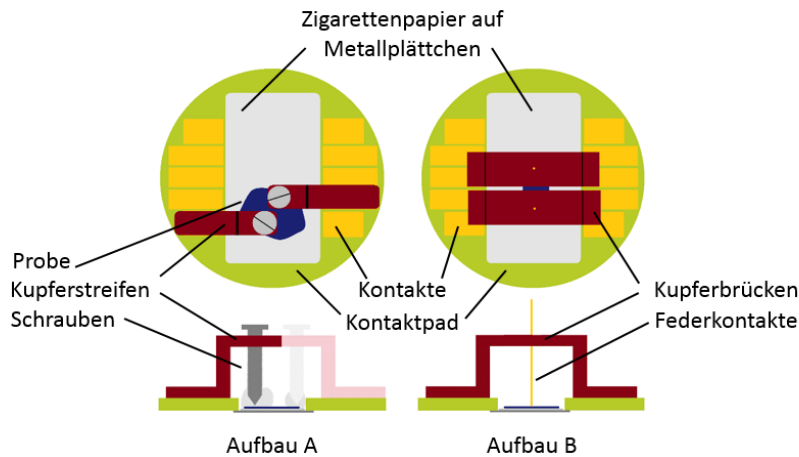


Abbildung 3.7.: Messaufbau A und B für die Messung des elektrischen spezifischen Widerstands an $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$. An Aufbau A wurde $x = 0,62$; an Aufbau B $x = 0,81$ erfolgreich gemessen.

tische Anisotropie und das Verschwinden des Koerzitivfeldes lassen sich im Rahmen der Rigid-Band-Approximation (siehe Kapitel 3.1.1) gut erklären.

Für $x = 0,88$ wurden winkelabhängige Magnetisierungsdaten aufgenommen und sind in Abbildung 3.6 gezeigt. Zur besseren Orientierung sind bei 0° , 90° , 180° und 270° Hilfsstriche eingezeichnet. Oben ist schematisch die Ausrichtung der Probe mit dem Probenhalter bei diesen Winkeln abgebildet. Beim Einbau von dünnen Plättchen unter Verwendung des Strohhalmsalters (siehe Kapitel 2.3.1) wurde auf die Ausrichtung der Plättchenkanten relativ zum Magnetfeld nicht geachtet. Die Messungen bei $T = 2\text{ K}$ und $\mu_0 H = 7\text{ T}$ senkrecht zur kristallografischen c -Achse (siehe Abbildung 3.6 oben) belegen, dass zurecht davon ausgegangen wurde, dass dadurch entstehende Unterschiede in der Magnetisierung vernachlässigbar sind. Selbst bei vorsichtiger Rechnung macht die Differenz zwischen maximaler und minimaler Magnetisierung weniger als 0,5 % des Absolutwertes aus.

Die winkelabhängigen Magnetisierungsdaten für $x = 0,88$ bei $T = 2\text{ K}$ und $\mu_0 H = 0,1\text{ T}$ bei $H \perp c$ sind in Abbildung 3.6 unten gezeigt. Die Absolutwerte sind klein, dennoch sind deutlich zwölf lokale Maxima zu erkennen. Diese sind immer dann zu beobachten, wenn das Magnetfeld parallel zu einer Ecke des hexagonalen Plättchens ausgerichtet ist. Diese werden durch die in Kapitel 1.1 beschriebene Formanisotropie verursacht. Bei $\mu_0 H = 7\text{ T}$ ist die Ausrichtung der magnetischen Momente im Magnetfeld stärker und die lokalen Maxima können nicht länger beobachtet werden.

Da im Rahmen dieser Arbeit keine schwach mit Mn dotierten Li_3N -Proben hergestellt wurden, kann hier über diese keine Aussage getroffen werden, doch sollten sie isolierendes Verhalten zeigen [23]. Durch den Messbereich eines Multimeters konnte der spezifische elektrische Widerstand in der Glovebox an undotiertem Li_3N auf $\rho > 1 \cdot 10^4\ \Omega\text{cm}$ abgeschätzt und das isolierende Verhalten damit bestätigt werden.

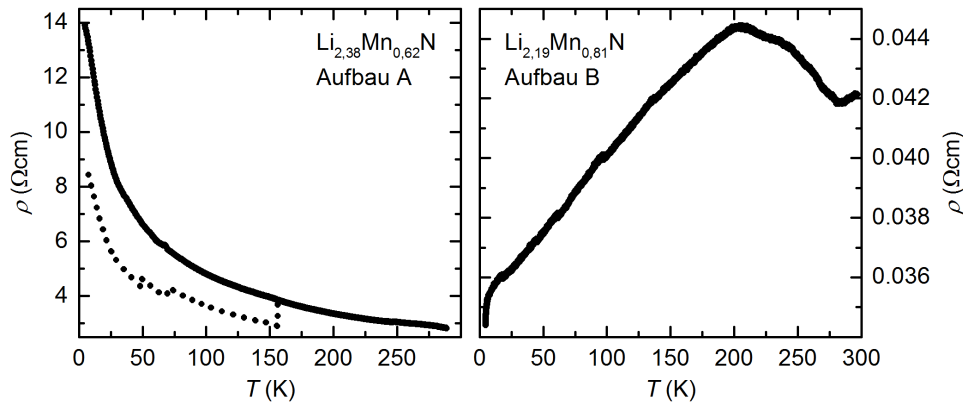


Abbildung 3.8.: Temperaturabhängigkeit des elektrischen spezifischen Widerstands an $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ mit verschiedenen Dotierungsgraden. Links: $x=0,62$, gemessen mit Aufbau A. Die Rohdaten sind gepunktet dargestellt. Um Sprünge in den Kontaktwiderständen zu berücksichtigen, wurden diese skaliert (durchgezogene Linie). Rechts: $x=0,81$ gemessen mit Aufbau B.

Trotz der zahlreichen Vorarbeiten zur Ermittlung des elektrischen Widerstandes an dotiertem Li_3N gestaltete sich die Messung desselben als schwierig. Die Gründe dafür liegen in erster Linie in der hohen Reaktivität des Materials begründet. Es ist nicht gelungen, einen leitfähigen Kleber zu finden, mit dem Li_3N nicht reagiert und der in der Glovebox aushärtet. Das Ankleben von Drähten an die Proben war daher nicht möglich und es musste auf unkonventionelle Methoden zur Kontaktierung zurückgegriffen werden.

Verwendet wurden daher mechanische Kontakte, die auf die Probe gedrückt wurden. Insgesamt wurden sieben verschiedene Aufbauten entwickelt. An zweien davon konnten erfolgreich Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes durchgeführt werden. Sie sind in Abbildung 3.7 dargestellt. In grün sieht man das Kontaktpad mit den Kontakten in gelb. In der Mitte wurde ein Metallplättchen angeklebt und die Probe wurde mit doppelseitigem Klebeband und Zigarettenpapier isoliert. In späteren Versuchen wurde die Metallfolie durch das Plastik ersetzt, aus dem auch das Kontaktpad besteht. Für die Messungen wurde das Kontaktpad auf einen Probenstab mit Messvorrichtung aufgebracht. Mithilfe eines Schrittmotors wird dieser in eine He-Kanne abgesenkt und dabei temperaturlöst der elektrische Widerstand gemessen. Die Messungen können sowohl beim Abkühlen als auch Aufwärmen durchgeführt werden.

Im Falle von Aufbau A (Abbildung 3.7 links) wurden auf beiden Seiten des Kontaktpads zu Stufen geformte Kupferstreifen mit Lötzinn angebracht. Auf der Probenseite wurde in die Streifen ein Gewinde gebohrt, wodurch mit Schrauben auf die Proben gedrückt und so der Kontakt hergestellt wird. Um diesen zu verbessern, wurden die Schrauben zuvor mit geschmolzenem In überzogen. Da es sich um eine Zwei-Punkt-Messung handelt, müssen die Kontaktwiderstände in der Auswertung berücksichtigt werden.

Abbildung 3.8 zeigt links den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur in einem Bereich von $T=5-290\text{ K}$, gemessen an $\text{Li}_{2,38}\text{Mn}_{0,62}\text{N}$. Im Laufe der Messung veränderten

sich die Kontakte sprunghaft, sodass die Daten entsprechend skaliert wurden. Die Anomalie bei $T = 67\text{ K}$ ist auf diesen Vorgang zurückzuführen. Es ist gut zu erkennen, dass der spezifische elektrische Widerstand zu niedrigen Temperaturen ansteigt und sich halbleitendes Verhalten ausbildet. Dies bestätigt die Annahme von R. Niewa *et al.* [64], dass sich mit steigendem Mn-Gehalt graduell ein metallischer Zustand bildet. Die elektrische Widerstandsmessung an moderat dotiertem Li_3N zeigt demnach eine kleinere Bandlücke als undotiertes Li_3N wie theoretisch von S. Wu *et al.* für $T = \text{Co}$ und Ni vorhergesagt [66].

Da für Aufbau A sehr große Proben von mindestens 4 mm Länge und 3 mm Breite erforderlich sind und die Kontakte insbesondere in der Messung von niedrigen zu hohen Temperaturen merklich schlechter werden, wurde versucht, diesen weiter zu optimieren. Für $x = 0,88$ konnten keine Einkristalle mit mehr als $1 \times 1\text{ mm}$ Größe hergestellt werden, für Aufbau A waren sie zu klein. Bei Aufbau B (Abbildung 3.7 rechts) wurden Kupferbrücken anstelle von Stufen verwendet und zur Kontaktierung Federkontakte mit Lötzinn befestigt. Auch diese wurden mit geschmolzenem In überzogen. Die Federkontakte drücken auf die Probe und sind daher dazu in der Lage, die thermische Ausdehnung während der Messung auszugleichen. Erfolgreich gemessen wurde mit diesem Aufbau an einer Probe mit $x = 0,81$ (Abbildung 3.8 rechts). Die Absolutwerte liegen zwischen $\rho = 3,4 \cdot 10^{-2}$ und $\rho = 4,4 \cdot 10^{-2}\ \Omega\text{cm}$, mit einer Tendenz zu niedrigen Temperaturen abzunehmen. Da diese Werte im Bereich der Kontaktwiderstände liegen, ist es schwierig, qualitative Aussagen über den spezifischen elektrischen Widerstand dieser Probe zu machen. Sicher ist jedoch, dass er im Bereich zwischen $T = 4\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$ unterhalb von $\rho = 4,4 \cdot 10^{-2}\ \Omega\text{cm}$ liegt. Typische Werte für gute Metalle wie Au und Cu betragen laut Referenz [63] (Seite 174) etwa $\rho \approx 2 \cdot 10^{-6}\ \Omega\text{cm}$, reines Mn zeigt einen spezifischen elektrischen Widerstand von $\rho = 1,4 \cdot 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$. In $\text{Li}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{N}$ dürfte der gemessene Wert aus zwei Gründen höher sein: Zum Einen sind die Kontaktwiderstände nicht berücksichtigt und zum Anderen beträgt der Mn-Gehalt lediglich einen Wert von $x = 0,81$. Von einer Vollbesetzung, wie sie für gute elektrische Leitfähigkeit nötig wäre, kann also nicht gesprochen werden.

Resultierend zeigt $\text{Li}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{N}$ metallisches Verhalten, wie von der Theorie vorhergesagt wurde. Es wurde hier nachgewiesen, dass tatsächlich eine mit steigendem Mn-Gehalt kleiner werdende Bandlücke vorliegt.

3.1.3. $T = \text{Co}$

Grundlage für die Untersuchung von Li-Vakanzen in schwach mit einem $3d$ -Übergangsmetall dotiertem Li_3N bildeten zwei Veröffentlichungen von R. Niewa *et al.* [64] und S. Wu *et al.* [66]. Sie fanden heraus, dass in Li_3N unabhängig von Art und Grad der Dotierung etwa 1 % Li-Vakanzen auftreten. Außerdem besetzen die $3d$ -Übergangsmetalle bevorzugt die Plätze in der Nähe der Vakanzen, da dies ihnen ermöglicht, den günstigeren Oxidationszustand +2 anzunehmen.

Als $3d$ -Übergangsmetall wurde in diesem Fall Co ausgewählt, weil die Magnetisierung von Co^{2+} in Li_3N sich aufgrund der unterschiedlichen Orbitalbesetzung deutlich von Co^+ unter-

Tabelle 3.3.: Übersicht des Co- (x) und Fe-Gehalts (y) der $\text{Li}_{3-x-y}\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{N}$ -Proben. Fe gelangte als Verunreinigung in die Proben. Entsprechend ist der Fe-Gehalt etwa zwei Größenordnungen kleiner wie der Co-Gehalt.

Probe	x	y
#1	0,0096	0,00054
#2	0,0137	0,00088
#3	0,0089	0,00038
#4	0,0112	0,00103
#5	0,0116	0,00068
Durchschnitt	0,012	0,00070

scheidet. Co^{2+} besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^7$ und hat damit dieselbe Elektronenkonfiguration wie Fe^+ in Li_3N . Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, wird davon ausgegangen, dass die magnetischen Eigenschaften von mit einem $3d$ -Übergangsmetall dotierten Li_3N nur von der Anzahl der Elektronen des $3d$ -Übergangsmetalls abhängen. Co^{2+} sollte sich demnach analog zu Fe^+ verhalten. Ob dies tatsächlich der Fall ist, sollte in dieser Versuchsreihe geprüft werden.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, Li-Vakanzen in schwach dotiertem Li_3N zu erzeugen. Da Li-Ionen räumlich klein sind, haben sie innerhalb des Kristallgitters eine hohe Beweglichkeit und können zur Oberfläche diffundieren, wo sie mit N aus der Umgebung zu Li_3N reagieren, welches segregiert. Dieser Prozess stoppt, sobald die bei der Bildung von Li_3N frei werdende Energie die zum Transport der Li-Ionen nötige Energie übersteigt. Für den Versuch wurde eine Züchtung mit geringem Anteil Co gewählt. Abgesehen von der Stöchiometrie erfolgte diese wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben. Eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Einkristalls auf Millimeterpapier ist in Abbildung 3.4 links gezeigt. Die Messung des Co-Gehalts mittels ICP-OES ergab im Durchschnitt $x = 0,012$ in $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ (siehe Tabelle 3.3). Zusätzlich wurde auch der Fe-Anteil gemessen. Dieses wurde nicht eingewogen, sondern befand sich als Verunreinigung in der Schmelze. Die Reinheit der Ausgangsstoffe und des Tiegelmaterials kann in Anhang A nachgeschlagen werden. Als tatsächlich vorhandene Verbindung ergab sich $\text{Li}_{3-x-y}\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{N}$ mit durchschnittlich $x = 0,012$ und $y = 0,00070$. Obwohl der Fe-Gehalt damit verschwindend gering ist, ist sein Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Proben signifikant. Da durch die ICP-OES die Stoffmengen indirekt über das Li:Co-Verhältnis bestimmt wurden, war es nicht möglich, Li-Vakanzen direkt zu messen und deren Anzahl zu quantifizieren.

Um diese zu erhöhen, wurden die Kristalle dieser Züchtung behandelt wie im Folgenden beschrieben:

#1: Eine Probe wurde als Referenzprobe nicht weiter prozessiert.

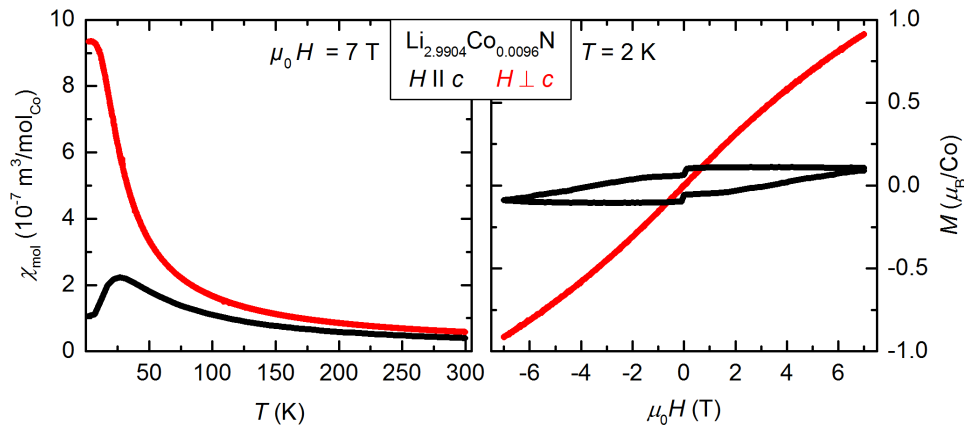


Abbildung 3.9.: Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$. Die Messungen wurden an der unbehandelten Probe #1 durchgeführt.

- #2: Um die Bildung von Li_3N zu begünstigen, wurde eine Probe für 24 h in einem mit N gefüllten Exikator gelagert.
- #3: Diese Probe wurde unter 900 mbar N_2 in einer Quarzampulle eingeschweißt. Da sich nach 48 h keine sichtbaren Veränderungen ergeben hatten, wurde die Probe für 60 h bei 300°C getempert.
- #4: Hierbei handelt es sich um eine Probe, die ebenfalls unter 900 mbar N_2 in einer Quarzampulle eingeschweißt wurde. Da sich nach 48 h keine sichtbaren Veränderungen ergeben hatten, wurde die Probe für 60 h bei 500°C getempert. Dadurch wurde die Probe stumpf und das Quarzglas um die Probe ist braun angelaufen.
- #5: Die letzte Probe blieb unbehandelt. Im Gegensatz zu den anderen Proben wurde sie erst fünf Monate nach der Züchtung auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Mit dieser Messung sollte der Einfluss der Atmosphäre in der Glovebox auf die Proben untersucht werden.

An allen Proben wurden zur Bestimmung des Co- und Fe-Gehaltes ICP-OES-Messungen durchgeführt und die Ergebnisse in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Um trotz des geringen Co-Gehaltes dessen intrinsisches Signal aus den Messungen der Magnetisierung zu extrahieren, wurden die Daten wie folgt verarbeitet: Zunächst wurde der bei $T = 300\text{ K}$ in der feldabhängigen Magnetisierung, $M(H)$, beobachtete ferromagnetische Untergrund, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, bestimmt und abgezogen. Durch Messungen der Magnetisierung an reinem Co (Details zum Material siehe Anhang A) konnte berechnet werden, wie viel von diesem nötig ist, um den ferromagnetischen Untergrund zu verursachen. Dieses wurde als Co, das sich nicht in die Li_3N -Matrix eingebaut hat, behandelt und auf dieser Grundlage ein neuer Co-Anteil, x , bestimmt. Da der Unterschied zwischen altem und neuem

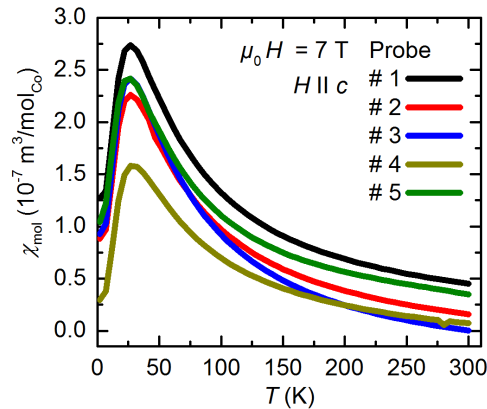


Abbildung 3.10.: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$. Gezeigt sind alle fünf Proben, die unterschiedlich behandelt wurden.

Co-Anteil bei allen fünf Proben weniger als 1% betrug, wurde die Abweichung im Folgenden vernachlässigt. In Referenz [5] wurde gezeigt, dass in schwach dotiertem Li_3N der diamagnetische Anteil der Li_3N -Matrix signifikant zur magnetischen Suszeptibilität beiträgt. Mit $\chi_{\text{mol}}(\text{Li}^+) = -8,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3/\text{mol}$ [67] und $\chi_{\text{mol}}(\text{N}^{3-}) = -1,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$ [68] wurde dieser zu $\chi_{\text{mol}}(\text{Li}_3\text{N}) = -1,89 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$ berechnet und ebenfalls abgezogen.

Abbildung 3.9 zeigt rechts die Magnetisierung in Abhängigkeit eines angelegten Magnetfeldes bei $T = 2 \text{ K}$ für zwei verschiedene Richtungen an Probe #1 in einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = \pm 7 \text{ T}$. Deutlich sichtbar ist das für Co-dotierte Li_3N typische Easy-Plane-Verhalten. Für $H \parallel c$ ist eine kleine Hysterese mit einem Sprung bei $\mu_0 H \approx 0 \text{ T}$ erkennbar. Dieser ist auf Verunreinigungen durch Fe zurückführbar. Aus Referenz [12] ist die Magnetisierung in μ_B/Fe bekannt, die ein Fe-Atom in Li_3N auslöst. Aus den ICP-OES-Daten dagegen kann die Anzahl der Fe-Atome in der Probe bestimmt werden. Kombiniert man beide Informationen, lässt sich die Magnetisierung errechnen, die durch das in der Probe befindliche Fe ausgelöst wird. Bei $T = 2 \text{ K}$ und $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ ist die gesamte Magnetisierung auf Fe-Verunreinigungen zurückführbar. Der Sprung in der Hysterese kann, wie in Kapitel 1.2 beschrieben, durch das Tunneln der Magnetisierung in schwach mit Fe dotiertem Li_3N erklärt werden.

Links zeigt Abbildung 3.9 temperaturabhängig die magnetische Suszeptibilität der Probe für beide Richtungen in einem Bereich von $T = 2 - 300 \text{ K}$. Auch hier ist die magnetische Anisotropie deutlich sichtbar. Für $H \parallel c$ erkennt man außerdem eine Schottky-artige Anomalie mit Maximum bei $T = 27 \text{ K}$. Eine solche bildet sich aus, wenn zwei Energieniveaus in einem durch thermische Anregung überwindbaren Abstand zueinander liegen. Durch die Erhöhung der Temperatur wird das obere Energieniveau nach und nach stärker besetzt, bis sich ein Gleichgewicht einstellt und die magnetische Suszeptibilität wieder abnimmt. Letzteres ist durch den mit steigender Temperatur größer werdenden Einfluss von Curie-Weiss-Verhalten (siehe Kapitel 1.1) erklärbar.

Die Ergebnisse der Versuche Li-Vakanzen zu erzeugen, sind in Abbildung 3.10 gezeigt. Aufgetragen ist die magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur von $T = 2 - 300 \text{ K}$ in einem

magnetischen Feld von $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ für $H \parallel c$. Die Daten wurden wie für Probe #1 beschrieben behandelt. Nach Abzug des diamagnetischen Beitrages der Li_3N -Matrix weisen alle Proben positive Werte in $\chi(T)$ auf. Sie zeigen außerdem die Schottky-artige Anomalie mit Maximum bei $T = 27 \text{ K}$. Die unbehandelten Proben #1 und #5 (schwarz und grün) verhalten sich gleich. Auch die lediglich für 24 h in N_2 gelagerte Probe #2 (rot) und zeigt keine großen Abweichungen. Probe #3 und #4 wurden nahezu gleich behandelt, lediglich die Temperatur, bei sie getempert wurden, unterschied sich. Während Probe #3 sich ähnlich wie die Proben #1, #2 und #5 verhält, zeigt Probe #4 insbesondere bei niedrigen Temperaturen deutlich kleinere Absolutwerte. Tabelle 3.3 lässt sich entnehmen, dass in dieser Probe besonders große Mengen Fe-Verunreinigung enthalten sind. Deren Einfluss nimmt mit steigender Temperatur ab und erniedrigt daher das Signal bei tiefen Temperaturen.

Da sich das Verhalten aller Proben auf Grund der Daten aus Referenz [5] sehr gut mit Co^+ und Überlagerung durch Fe^+ -Verunreinigungen erklären lässt, gibt es keine Hinweise für die Erzeugung von Li-Vakanzen.

3.2. $\text{Li}_{4-x}\text{T}_x\text{SrN}_2$

In diesem Kapitel wird es um die dem Li_3N strukturell ähnliche Verbindung Li_4SrN_2 gehen. Ihre Kristallstruktur ist in Abbildung 3.11 gezeigt. Auch in Li_4SrN_2 tritt Li in linearer Koordination mit N auf und kann mit einem $3d$ -Übergangsmetall dotiert werden. Erstmals beschrieben wurde die Struktur von Cordier *et al.* im Jahr 1989 [37]. Demnach kristallisiert Li_4SrN_2 in der tetragonalen $I4_1/amd$ Raumgruppe mit Gitterparametern $a = b = 0,38 \text{ nm}$ und $c = 2,70 \text{ nm}$. Der N-Li-N-Winkel beträgt im Gegensatz zu Li_3N keine 180° sondern lediglich $174,9^\circ$.

Im Jahr 1999 berichteten J. Klatyk *et al.* über die Struktur der dotierten Verbindung ($T = \text{Fe}$) [69]. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde nachgewiesen, dass nur die $8e$ -Wyckoff-Lage des Li in linearer Koordination mit Fe besetzt wird (rot in Abbildung 3.11). Für den N-Fe-N-Winkel wurde der Wert $177,4^\circ$ ermittelt. Während in Li_3N die linearen Ketten entlang der kristallografischen c -Achse verlaufen, treten sie in Li_4SrN_2 sowohl entlang der kristallografischen a - als auch b -Achse auf und stehen damit senkrecht zueinander und zur c -Achse.

Im Zentrum dieses Kapitels wird nun die Frage stehen, inwieweit die strukturellen Unterschiede zwischen Li_3N und Li_4SrN_2 die magnetischen Eigenschaften beeinflussen. Da in beiden Verbindungen T in linearer Koordination auftritt, ist die Hypothese, dass dieser Einfluss gering ist. Aufgrund der Abweichungen im N-T-N-Winkel sollten sich dennoch Unterschiede ergeben.

3.2.1. $T = \text{Mn}$

Zunächst wird in Anlehnung an Kapitel 3.1 die Dotierung mit Mn betrachtet. Eigene Versuche, die Verbindung herzustellen, beinhalteten, Sr durch La zu ersetzen, weil diese ähnliche Ionen-

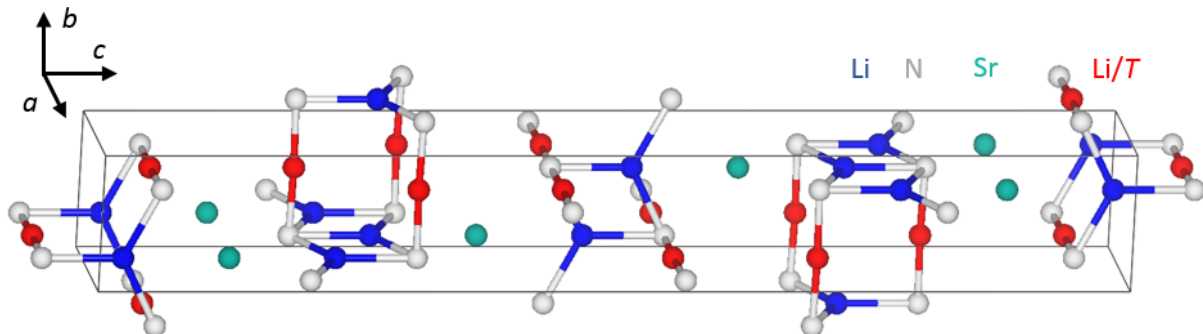


Abbildung 3.11.: Darstellung der Kristallstruktur von (dotiertem) Li_4SrN_2 [37]. In schwarz ist die Einheitszelle gezeigt.

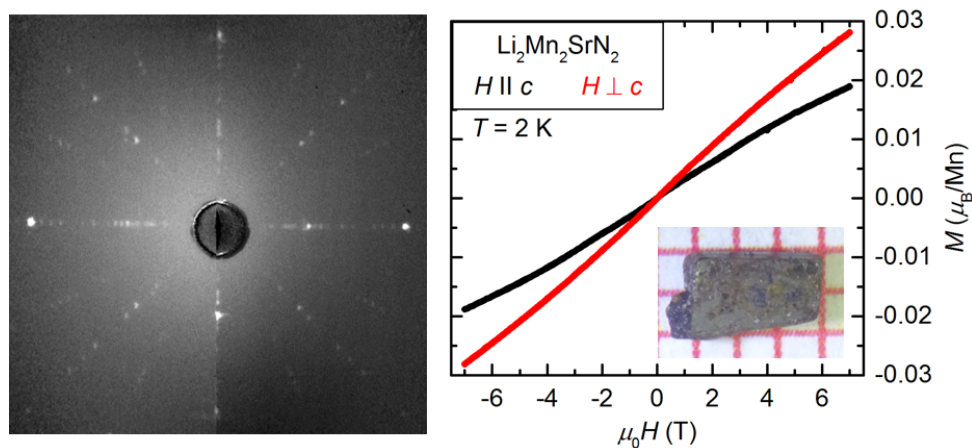


Abbildung 3.12.: Links: Laue-Aufnahme eines $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ -Einkristalls. Die 4-zählige Symmetrie ist deutlich sichtbar. Rechts: Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung bei $T = 2\text{ K}$ für $H \parallel c$ (schwarz) und $H \perp c$ (rot). Inset: Lichtmikroskopische Aufnahme eines $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ -Einkristalls auf Millimeterpapier.

radien aufweisen. Ein bekanntes Beispiel für eine erfolgreiche Ersetzung von Sr mit La stellt das Kuprat $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ dar [70]. Die hier verwendeten $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_x\text{SrN}_2$ -Proben wurden entsprechend der in Kapitel 2.1.1 vorgestellten Methode hergestellt. Für die Einwaage wurde die Stöchiometrie $\text{NaN}_3 : \text{Mn} : \text{La} : \text{Sr} : \text{Li} = 1 : 0,9 : 0,9 : 2 : 36$ verwendet, wobei NaN_3 als N-Quelle diente. Die Mischung wurde in 9 h auf 900°C erhitzt und für 2 h getempert. Nachdem mit einer Rate von 1 K/h auf 300°C abgekühlt wurde, wurde zentrifugiert.

Um den Dotierungsgrad zu bestimmen, wurde ICP-OES verwendet. Für x ergab sich ein durchschnittlicher Wert von 1,92. Die ICP-OES-Messung an dem für die gezeigten Magnetisierungsmessungen verwendeten Kristall ergab $x = 2,0$. Demzufolge werden alle Li-Atome auf der 8e-Wyckoff-Lage durch Mn ersetzt. Es konnte kein La nachgewiesen werden. Dennoch hat dieses erwiesenermaßen die Reaktion beeinflusst. In einer Vergleichsprobe mit ansonsten gleichen Bedingungen konnte in der Probe ohne La kein $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_x\text{SrN}_2$ festgestellt werden. Stattdessen bildete sich $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$, welches in Kapitel 3.2.3 behandelt wird.

Für die im Folgenden gezeigten Messungen der Magnetisierung wurden Proben von P. Höhn vom Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden verwendet. Hergestellt wurden sie wie oben beschrieben. Des Weiteren wurden von P. Höhn Pulver- und Einkristalldiffraktometriedaten aufgenommen. Abbildung 3.12 zeigt rechts im Inset eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Einkristalls auf Millimeterpapier. Man erkennt, wie sich die tetragonale Struktur in einen plättchenartigen Habitus übersetzt. Links zeigt Abbildung 3.12 die Laue-Aufnahme des Kristalls. Der Röntgenstrahl verlief senkrecht zur Flächennormalen des Plättchens und bestätigt, dass die kristallografische c -Achse parallel dazu verläuft. Gut zu erkennen ist die 4-zählige Symmetrie der tetragonalen Struktur.

Die magnetische Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei einer Temperatur von $T = 2\text{ K}$ in einem Bereich von $\mu_0 H = \pm 7\text{ T}$ für zwei Richtungen ist in Abbildung 3.12 rechts gezeigt. Sie zeigt vergleichsweise kleine Absolutwerte und eine nur schwach ausgeprägte magnetische Anisotropie. Der Anstieg mit zunehmendem Magnetfeld ist kontinuierlich und zeigt keine Hysterese. Folglich liegen in dem System keine lokalen magnetischen Momente vor. Dies deutet auf elektrische Leitfähigkeit hin. Quantitative Messungen derselben sind nicht gelungen, durch Messungen bei Raumtemperatur mit einem Multimeter lässt sich der elektrische spezifische Widerstand jedoch auf $\rho \approx 1 \cdot 10^{-2}\ \Omega\text{cm}$ abschätzen. Dieser Wert hat dieselbe Größenordnung, wie der elektrische spezifische Widerstand, der an $\text{Li}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{N}$ gemessen wurde. Insgesamt ist die Ähnlichkeit zu Mn-dotiertem Li_3N gut zu erkennen (Kapitel 3.1.2). Beide Verbindungen weisen sowohl eine leichte Krümmung in $M(H)$ auf als auch ähnliche Absolutwerte für $H \perp c$ bei $T = 2\text{ K}$ und $\mu_0 H = 7\text{ T}$. Im Vergleich zu $\text{Li}_{2,38}\text{Mn}_{0,62}\text{N}$ ist die magnetische Anisotropie etwas stärker ausgeprägt. Des Weiteren zeigt die Anisotropie in diesem System trotz gleicher Elektronenkonfiguration des Mn ($[\text{Ar}]3d^6$) bei Raumtemperatur Easy-Axis-Verhalten und nicht Easy-Plane wie in $\text{Li}_{2,38}\text{Mn}_{0,62}\text{N}$.

Die magnetische Suszeptibilität aufgetragen gegen die Temperatur in einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 1\text{ T}$ ist in Abbildung 3.13 gezeigt. Der untere Graph zeigt den gesamten gemessenen Bereich von $T = 2 - 700\text{ K}$, die beiden oberen ausgewählte Abschnitte in Vergrößerung. In rot ist

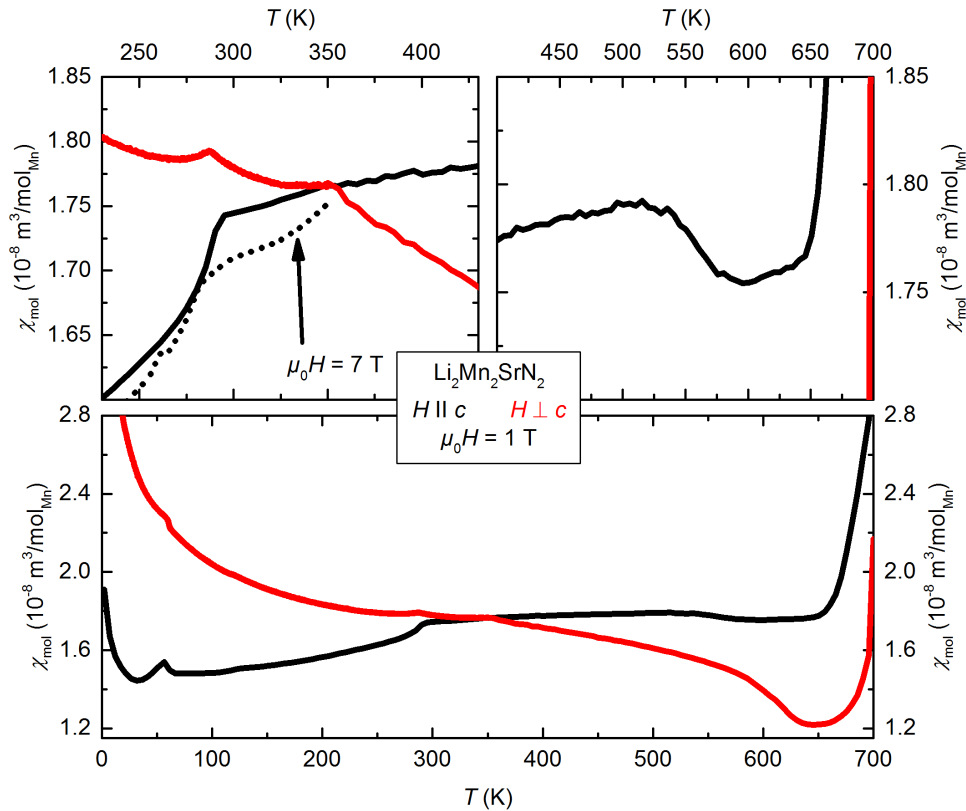


Abbildung 3.13.: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$. Unten: Gesamter gemessener Temperaturbereich bei einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 1$ T. Oben links: Ausschnitt um Raumtemperatur. Zum Vergleich ist gepunktet eine Messung bei $\mu_0 H = 7$ T ($H \parallel c$) gezeigt. Oben rechts: Ausschnitt um das Maximum bei $T = 514$ K.

die Messung für $H \parallel c$; in schwarz die Messung für $H \perp c$ gezeigt. Die obere linke Abbildung wurde um eine Messung mit $\mu_0 H = 7$ T (gepunktet) ergänzt. Die Messungen für $T > 350$ K wurden von D. Vieweg am Lehrstuhl für Experimentalphysik V der Universität Augsburg durchgeführt, da sie den Messbereich unseres MPMS übersteigen. Eine genaue Abschätzung des Untergrundes war hier nicht möglich, daher wurden die Hochtemperaturdaten auf die Daten bei niedrigen Temperaturen im Übergangsbereich skaliert. Letztere wurden wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben aufgenommen und der Untergrund abgezogen.

Signifikant sind die hohen Absolutwerte der magnetischen Suszeptibilität, insbesondere wenn man die Abwesenheit von lokalen Momenten berücksichtigt. In Pd ist der Wert der magnetischen Suszeptibilität bei Raumtemperatur mit $\chi = 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}$ im Vergleich zum Wert der magnetischen Suszeptibilität in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ etwa halbiert ($\chi = 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}_{\text{Mn}}$ für $H \perp c$; für $H \parallel c$ beträgt $\chi = 1,73 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}_{\text{Mn}}$). Darüber hinaus ist im gesamten Temperaturbereich kein Curie-Weiss-Verhalten erkennbar. Dies stellt einen weiteren Hinweis auf die Abwesenheit von lokalen Momenten dar.

Zu tiefen Temperaturen steigt die magnetische Suszeptibilität für beide gemessenen Richtungen stark an und bildet einen Curie-Tail aus, der sich durch geringe Mengen paramagnetischen

Mn erklären lässt. Dieser entsteht durch eine unvollständige Besetzung der $8e$ -Wyckoff-Lage mit Mn und wurde über die Formel

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 \mu_0}{3k_B T} S(S+1) \quad (3.1)$$

abgeschätzt. Sie ergibt sich für $\Theta_W = 0$ K und $J = S$ aus dem Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 1.5 in Kapitel 1.1). Die Weiss-Temperatur nimmt für Paramagneten den Wert $\Theta_W = 0$ K an (Gleichung 1.6). Für die Berechnung wurde von Mn^{2+} und einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^6$ ausgegangen. Weiterhin wurde der orbitale Anteil als vollständig gequencht angenommen, sodass $J = S = 2$ gilt. Aus diesem Grund wurde auch für den Landé-Faktor der Wert 2 verwendet. Der Curie-Tail lässt sich bereits erklären, wenn nur 0,5 % aller Mn durch Li ersetzt werden. Bei $T = 55$ K ist eine kleine Anomalie zu erkennen, die sich durch die Anwesenheit des in Kapitel 3.2.3 behandelten $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ erklären lässt. Da dieses paramagnetisches Verhalten zeigt, könnte es sich bei diesem auch um die soeben genannte paramagnetische Verunreinigung handeln.

Davon überlagert bildet sich durch den Curie-Tail für $H \parallel c$ bei $T = 32$ K ein Minimum aus. Darüber kommt es zu einem Anstieg der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur. Dieser ist typisch für Antiferromagneten (Seite 92 ff. in Referenz [6]), doch besitzen diese keine so hohen Absolutwerte. Dennoch deuten die Messungen der Magnetisierung stark auf eine antiferromagnetische Ordnung mit Ausrichtung der Spins parallel zur kristallografischen c -Achse hin. Wird berücksichtigt, dass diese Ordnung durch den Curie-Tail überlagert wird, verhält sich die magnetische Suszeptibilität für $H \parallel c$, wie man es nach Referenz [6] (Seite 92 ff.) für einen Antiferromagneten mit dieser Ausrichtung der Spins erwarten würde. Auch die Feldabhängigkeit der Magnetisierung zeigt für $H \parallel c$ höhere Absolutwerte wie für $H \perp c$. Letztere verhält sich dagegen weder in der Feldabhängigkeit der Magnetisierung, noch in der magnetischen Suszeptibilität erwartungsgemäß, doch lassen sich diese Abweichungen von antiferromagnetischem Verhalten durch die Anwesenheit der paramagnetischen Fremdphase ($\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$) erklären. Senkrecht zur Ausrichtung der Spins ($H \perp c$) und unterhalb der Néel-Temperatur, T_N , sollte die magnetische Suszeptibilität konstant sein. Dieser konstante Beitrag wird jedoch vom Curie-Tail überlagert, sodass die magnetische Suszeptibilität stattdessen mit abnehmender Temperatur stark ansteigt. Entsprechend wird bei tiefen Temperaturen auch die Magnetisierung in dieser Richtung in erster Linie durch die paramagnetische Fremdphase bestimmt.

Knapp unterhalb von Raumtemperatur, bei $T = 289$ K, ändert sich die Steigung des Anstiegs in $H \parallel c$ und auch in $H \perp c$ ist bei dieser Temperatur eine Anomalie erkennbar. Diese ist links oben in Abbildung 3.13 vergrößert dargestellt. Für sie gibt es eine Reihe von möglichen Erklärungen, die im Folgenden erläutert werden.

Auffällig ist zunächst die Ähnlichkeit zur magnetischen Suszeptibilität von Fe-Pniktiden [71]. Auch diese weisen hohe Absolutwerte in der magnetischen Suszeptibilität und Übergangstemperaturen in der Größenordnung von Raumtemperatur auf. SrFe_2As_2 zum Beispiel zeigt bei Raumtemperatur Absolutwerte von $\chi = 1,76 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}_{\text{f.u.}}$ mit einer Übergangstemperatur von $T_N = 198$ K [72]. In diesen Systemen bilden sich Spin-Dichte-Wellen aus. In Refe-

renz [71] wird argumentiert, dass bereits oberhalb von T_N ein großer Bereich mit antiferromagnetischen Fluktuationen auftritt, in dem lokale Spin-Dichte-Wellen-Korrelationen existieren, sich aber noch keine globale Ordnung ausgebildet hat. Deren Abwesenheit konnte trotz des Anstiegs der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur in Neutronenstreu- und Myon-Spin-Resonanz-Experimenten nachgewiesen werden [73]. Unterhalb von T_N bildet sich eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung aus [71,73,74]. Bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Pulverdiffraktogramme belegen, dass in diesen Systemen ein Phasenübergang von orthorhombisch bei niedrigen Temperaturen zu tetragonal bei hohen Temperaturen stattfindet [72,73]. Auch $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ zeigt eine tetragonale Struktur bei Raumtemperatur. Durch diese Überlegungen motiviert wurde von C. Haas vom Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg an diesen Proben Einkristalldiffraktometrie bei 100 K, 300 K und 400 K gemessen. Neben der Bestätigung der strukturellen Daten konnte nachgewiesen werden, dass sich die Struktur im Bereich der Anomalie nicht ändert.

Daneben zeigen auch Spin-Peierls-Übergänge einen derartigen Verlauf in der magnetischen Suszeptibilität, jedoch bei niedrigeren Temperaturen. Ein solcher Übergang tritt in 1D-antiferromagnetischen-Ketten auf, wie sie höchstwahrscheinlich auch in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ vorhanden sind. Bei einem Spin-Peierls-Übergang rücken Atome mit ursprünglich gleichem Abstand jeweils paarweise zusammen. Dieser Vorgang wird als Dimerisierung bezeichnet. Es entsteht eine Lücke in der Bandstruktur (Seite 173 f. in Referenz [6]). Es tritt kein struktureller Phasenübergang auf. Typisch für einen Spin-Peierls-Übergang ist, dass die Übergangstemperatur mit steigendem Magnetfeld sinkt [75]. Derartige Messungen zeigen, dass dies auch in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ der Fall ist, wie der Vergleich einer Messung bei $\mu_0 H = 1$ T (durchgezogene Linie) und bei $\mu_0 H = 7$ T (gestrichelte Linie) oben links in Abbildung 3.13 bestätigt.

Gemessen wurde ein Spin-Peierls-Übergang zum Beispiel im Jahr 1976 von I. S. Jacobs *et al.* an $\text{TTF}\cdot\text{CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ (TTF: Tetrathiafulvalen) [76]. Dort tritt ein Übergang bei $T = 12$ K auf. Diese Temperatur könnte im Vergleich zu $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ deshalb so stark erniedrigt sein, weil die magnetische Einheit in $\text{TTF}\cdot\text{CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ aus insgesamt 14 Atomen besteht, die durch Einheiten aus weiteren 25 Atomen zu einer Kette verknüpft werden [76]. In $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ dagegen besteht die magnetische Einheit lediglich aus einem einzigen Mn-Ion, das durch einzelne N-Ionen mit dem nächsten Mn-Ion verknüpft ist. Die entsprechend kürzeren Abstände sollten stärkere magnetische Wechselwirkung zur Folge haben, wodurch die Übergangstemperatur entsprechend erhöht würde. Anders als $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ zeigt $\text{TTF}\cdot\text{CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ keinerlei magnetische Anisotropie. Damit unterscheidet sich das Verhalten für $H \perp c$ ($H \parallel$ Kette) in den beiden Verbindungen sehr stark voneinander. Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung weist ein leicht konkaves Verhalten für Temperaturen unterhalb der Übergangstemperatur und linearen Anstieg für Temperaturen darüber auf [76]. In $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ konnten keine Unterschiede im Verlauf der Magnetisierung oberhalb und unterhalb des Übergangs beobachtet werden. Das Maximum in der magnetischen Suszeptibilität deutlich oberhalb des Phasenüberganges ist in beiden Verbindungen zu beobachten. Im Falle von $\text{TTF}\cdot\text{CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ befindet es sich bei $T = 50$ K [76], im Falle von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ bei $T = 514$ K. Auch die hohen Absolutwerte der magnetischen Suszeptibilität entsprechen dem Bild eines Spin-Peierls-Übergangs. Bei $T = 300$ K und $\mu_0 H = 1$ T beträgt die

magnetische Suszeptibilität von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ für $H \perp c$ $\chi = 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}_{\text{Mn}}$. Bei derselben Temperatur und einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 10^{-4} \text{ T}$ ergeben sich in $\text{TTF} \cdot \text{CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ Werte von $\chi = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}_{\text{f.u.}}$ (beide Richtungen) [76]. Weiterhin erklären I. S. Jacobs *et al.*, dass sich der Übergang in $\text{TTF} \cdot \text{CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ gut durch ein 1D-antiferromagnetisches Heisenbergmodell beschreiben lässt, in welchem die Spins an ein 3D-Phononenfeld gekoppelt sind. Weiterführende theoretische Berechnungen müssten zeigen, ob dies auch auf $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ anwendbar ist.

Bei $T = 350 \text{ K}$ zeigt $H \perp c$ eine weitere Anomalie. Hier handelt es sich um ein Artefakt des Messprozesses, da sich an dieser Stelle der Übergang der Daten des MPMS zu den Hochtemperaturdaten befindet. Hier ist auch der Schnittpunkt der Kurven für $H \perp c$ und $H \parallel c$. Der Anstieg der magnetischen Suszeptibilität setzt sich bis $T = 514 \text{ K}$ fort ($H \parallel c$). Handelt es sich bei dieser Verbindung um einen Antiferromagneten, so kennzeichnet diese Temperatur die Néel-Temperatur, T_N . Eine mögliche Erklärung für die relativ hohe Néel-Temperatur liefert der Dotierungsgrad. Da entlang der Kette alle Li-Atome durch Mn ersetzt sind, können sich auf Grund der stark ausgeprägten Wechselwirkung innerhalb der Kette sehr hohe Übergangstemperaturen ausbilden, auch wenn die Wechselwirkung zwischen den Ketten schwächer ist. Das Maximum ist oben rechts in Abbildung 3.13 für $H \parallel c$ abgebildet; kurz darauf folgt bei $T = 595 \text{ K}$ ein Minimum. In $H \perp c$ befindet sich das Minimum bei $T = 645 \text{ K}$. Anschließend zerfällt die Probe in eine ferromagnetische Verbindung, deren Identität nicht geklärt werden konnte. Die Phasenumwandlung ist irreversibel. Ihre ferromagnetischen Eigenschaften wurden durch die anschließende Messung der Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung bei $T = 300 \text{ K}$ bestätigt.

Resümierend zeigt $\text{Li}_2\text{SrMn}_2\text{N}_2$ eine Reihe von Anomalien und für $H \parallel c$ einen Anstieg der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur mit hohen Absolutwerten. Seine magnetischen Eigenschaften lassen sich im Bild von antiferromagnetischer Ordnung entlang beider $\cdots \text{N}-\text{Mn}-\text{N} \cdots$ -Ketten mit Ausrichtung der Spins parallel zur kristallografischen c -Achse (senkrecht zu den Ketten) erklären. Die hohen Absolutwerte werden durch einen Spin-Peierls-Übergang mit $T_C = 289 \text{ K}$ hervorgerufen.

3.2.2. $T = \text{Fe}$

Nachdem im Kapitel zuvor die Eigenschaften von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ dargestellt wurden, soll nun der Vergleich von $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ zu $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ gezogen werden. Veröffentlicht wurden die Ergebnisse aus diesem Kapitel im Jahr 2016 [77].

Die hier verwendeten Proben wurden erneut von P. Höhn am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden hergestellt. Abbildung 3.14 zeigt links eine lichtmikroskopische Aufnahme des für die Magnetisierungsmessungen verwendeten Einkristalls. Bei den braunen Flecken handelt es sich um Reste des GE Varnish, der zum Aufkleben der Proben für die Magnetisierungsmessung verwendet wurde (siehe Kapitel 2.3.1).

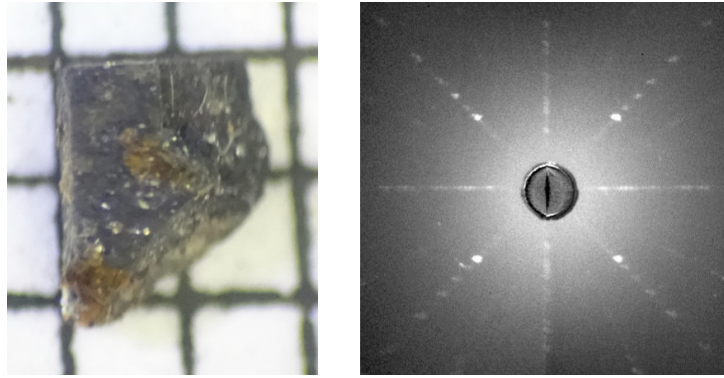


Abbildung 3.14.: Links: Lichtmikroskopische Aufnahme eines $\text{Li}_{3,18}\text{Fe}_{0,82}\text{N}_2$ -Einkristalls auf Millimeterpapier. Rechts: Laue-Aufnahme des Kristalls. Die 4-zählige Symmetrie ist deutlich sichtbar.

Hergestellt wurden die Kristalle mit der in Kapitel 2.1.1 vorgestellten Methode der Flusszucht. Anstelle von Nb- wurden Ta-Tiegel verwendet. Die Elemente wurden in einem molaren Verhältnis von $\text{Sr}_2\text{N}:\text{Fe}:\text{Li}:\text{NaN}_3 = 1:1,8:36:1$ eingewogen. Sr_2N wurde durch Umsetzung von Sr mit N_2 gewonnen. Erneut diente NaN_3 als N-Quelle. Für die Züchtung wurde zunächst mit 100 K/h auf 700°C erhitzt. Anschließend wurde die Schmelze für 2 h homogenisiert und mit 1 K/h auf 300°C abgekühlt, bevor zentrifugiert wurde.

Die Form des $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ ähnelt dem von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$. In beiden Verbindungen spiegelt sich die tetragonale Struktur in einem plättchenartigen Habitus wieder und die Laue-Aufnahme zeigt deutlich die 4-zählige Symmetrie (siehe Abbildung 3.14 rechts). Sie belegt, dass die kristallografische c -Achse parallel zur Flächennormalen des Plättchens verläuft.

Für die ICP-OES-Messungen wurden der Kristall, an dem auch die Magnetisierungsmessungen durchgeführt wurden, und ein weiterer Kristall verwendet. In beiden Fällen konnte über die Verhältnisse $n_{\text{Li}}/n_{\text{Sr}}$ und $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Sr}}$ für die Formel $\text{Li}_{4-x+y}\text{Fe}_x\text{SrN}_2$ ein Fe-Anteil von $x = 0,82$ und ein Li-Überschuss von $y = 0,15$ (beziehungsweise 0,19) ermittelt werden. Der kleine, aber signifikante Anteil an Li-Überschuss kann auf an den Kristallen klebende Flussreste zurückgeführt werden. Sr wurde als vollständig besetzt angenommen.

Von P. Höhn wurden außerdem Pulver- und Einkristalldiffraktogramme aufgenommen und so die Phase der Kristalle verifiziert [77]. Seine Messung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie ergab einen Fe-Anteil von $x = 0,84$ in guter Übereinstimmung mit den ICP-OES-Ergebnissen.

Messungen der Magnetisierung wurden in einem Temperaturbereich von $T = 2 - 300$ K bei einem konstanten magnetischen Feld von $\mu_0 H = 7$ T für $H \perp c$ (rot) und $H \parallel c$ (schwarz) durchgeführt (siehe Abbildung 3.15). Links ist die magnetische Suszeptibilität und rechts die inverse magnetische Suszeptibilität dargestellt. Isotherme Messungen der Magnetisierung in Abhängigkeit eines magnetischen Feldes sind bei verschiedenen Temperaturen zwischen $\mu_0 H = -7$ T und $\mu_0 H = +7$ T gezeigt (siehe Abbildung 3.16). Links ist der Vergleich verschiedener Tempera-

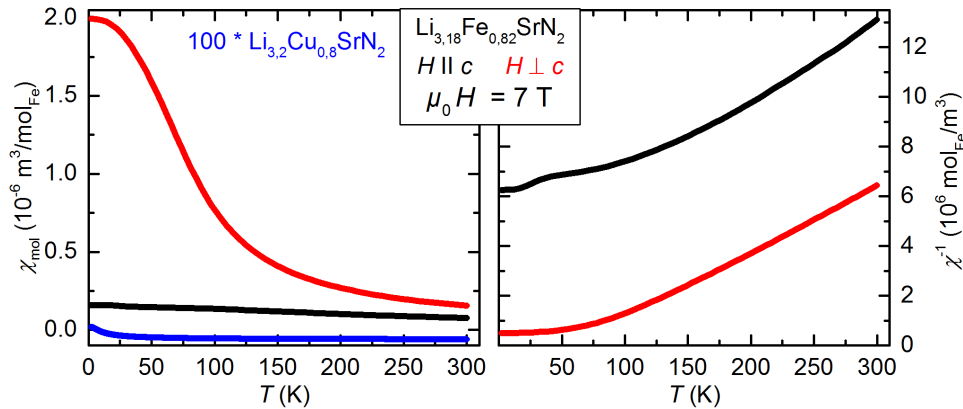


Abbildung 3.15.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität (links) und inverse magnetische Suszeptibilität (rechts) von $\text{Li}_{3,18}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$. Zum Vergleich ist $\text{Li}_{3,2}\text{Cu}_{0,8}\text{SrN}_2$ (blau) gezeigt.

turen für $H \perp c$; rechts der Vergleich von $H \perp c$ (rot) mit $H \parallel c$ (schwarz) bei $T = 10 \text{ K}$ dargestellt. Sowohl in der magnetischen Suszeptibilität als auch der Magnetisierung ist die magnetische Anisotropie direkt sichtbar. Sie erstreckt sich über alle gemessenen Temperaturen und Magnetfeldstärken.

Für $H \perp c$ ergibt sich oberhalb von $T \sim 150 \text{ K}$ Curie-Weiss-Verhalten, das in Abbildung 3.15 rechts gut sichtbar ist. Durch einen Curie-Weiss-Fit konnte ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5,4 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ und eine Weiss-Temperatur von $\Theta_{\text{W}} = 49 \text{ K}$ extrahiert werden. Im Vergleich zum Spin-Only-Value von $3,9 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ ist das effektive magnetische Moment stark erhöht und weist orbitale Beiträge auf. Analog zu Co^{2+} in einer Amido-Komplex-Struktur [28] ist dieser Beitrag möglicherweise auf Grund der nicht perfekt linearen Koordination des Fe etwas kleiner wie das effektive magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 6,5 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ in $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ [5]. Zu beachten ist, dass der Wert in $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ für $H \parallel c$ gemessen wurde. Da die c -Achse in Li_3N aber parallel zur $\cdots\text{N}-\text{Fe}-\text{N}\cdots$ -Kette verläuft und in Li_4SrN_2 senkrecht zu dieser steht, sind beide Werte des effektiven magnetischen Momentes parallel zur $\cdots\text{N}-\text{Fe}-\text{N}\cdots$ -Kette gemessen worden. In der inversen magnetischen Suszeptibilität (Abbildung 3.15 rechts) zeigt $H \parallel c$ qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie $H \perp c$, aber kein Curie-Weiss-Verhalten. Daher war ein Curie-Weiss-Fit nicht möglich.

Zum Vergleich wurde $\text{Li}_{3,2}\text{Cu}_{0,8}\text{SrN}_2$ gemessen und ist in Abbildung 3.15 links in blau dargestellt. Da Cu^+ eine volle d -Schale besitzt (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}$), unterscheidet sich sein Verhalten in der Magnetisierung stark von Cu^{2+} (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^9$). Tatsächlich zeigt $\text{Li}_{3,2}\text{Cu}_{0,8}\text{SrN}_2$ nur einen sehr kleinen, diamagnetischen Beitrag in der temperaturabhängigen Messung der magnetischen Suszeptibilität, der vollständig auf den Li_4SrN_2 -Host zurückgeführt werden kann. Dieser ist im Vergleich zu $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ sehr klein und wurde in Abbildung 3.15 für eine bessere Darstellung um den Faktor 100 erhöht. Cu liegt demnach im Oxidationszustand +1 vor. Aus diesem Grund wird angenommen, dass auch Fe diesen Oxidationszustand annimmt.

Die Messung der magnetischen Feldabhängigkeit der Magnetisierung zeigte einen ferromagnetischen Hintergrund, der, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, bestimmt und abgezogen wurde. Ein Artefakt dieses Prozesses sind kleine Knicke bei $\mu_0 H = 0$ T (siehe Abbildung 3.16). Die Ursache für diese besteht in der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der ferromagnetischen Fremdphase. Entsprechend wird der Knick mit steigender Temperatur kleiner. Ein weiterer Knick kann zwischen $\mu_0 H = 0$ T und -7 T beobachtet werden, der auf den Nulldurchgang der Rohdaten zurückführbar ist. $H \parallel c$ zeigt linearen Anstieg ohne Hysterese (Abbildung 3.16 rechts). Zwischen $\mu_0 H = 5$ T und $\mu_0 H = 7$ T ist die Steigung für beide gemessenen Richtungen gleich. Dies deutet darauf hin, dass die Energiebarriere für das Umklappen der Spins innerhalb der ab -Ebene ähnlich groß ist wie für das Umklappen aus der ab -Ebene heraus.

In Übereinstimmung mit der stark ausgeprägten magnetischen Anisotropie, kann für $H \perp c$ bei tiefen Temperaturen Hysterese beobachtet werden (Abbildung 3.16 links). Für $T < 14$ K sind die M - H -Schleifen auf Grund von dynamischen Effekten asymmetrisch. Das Koerzitivfeld nimmt mit steigender Temperatur ab und verschwindet oberhalb von $T = 16$ K. Bei $T = 2$ K beträgt $\mu_0 H_C = 7$ T und liegt damit knapp innerhalb des Messbereichs. Dieser Wert ist für ein $3d$ -übergangsmetallbasiertes Material sehr hoch. Seine Verkleinerung gegenüber $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ ($\mu_0 H_C = 11,6$ T für $H \parallel c$ [12]) kann analog zum effektiven magnetischen Moment auf die Abweichung von der perfekt linearen Koordination (siehe oben) zurückgeführt werden. Von ähnlich hohen Koerzitivfeldern in $3d$ -übergangsmetallbasierten Materialien wurde bisher nur in LuFe_2O_4 berichtet. Dort beträgt das Koerzitivfeld $\mu_0 H_C = 9$ T (gemessen bei $T = 4$ K) [78] und das effektive magnetische $\mu_{\text{eff}} = 2,9 \mu_B/\text{f.u.}$ [27]. In dieser Verbindung wird das hohe Koerzitivfeld durch eine komplizierte, ferrimagnetische Struktur aus Fe^{2+} und Fe^{3+} mit Ladungsordnung verursacht. K.-T. Ko *et al.* zeigten, dass das Material durch antiferromagnetische Superaustausch-Wechselwirkung verstanden werden kann [27].

Der lineare Anstieg bei hohen Magnetfeldern setzt sich bis $\mu_0 H = 7$ T fort, ohne Sättigung zu erreichen. Dies lässt sich mit der Anwesenheit der zwei $\cdots \text{N} - \text{Li} - \text{N} \cdots$ -Ketten erklären, die senkrecht zueinander stehen. Anders als in dotiertem Li_3N gibt es damit zwei zueinander senkrechte Easy-Axis'. Das maximale Sättigungsmoment von $\mu_{\text{sat,max}} = 3 \mu_B/\text{Fe}$ (Spin-Only-Value) kann daher nicht erreicht werden, sondern nur eine Projektion davon. Diese liegt zwischen $\frac{1}{2} \mu_{\text{sat,max}} = 1,5 \mu_B/\text{Fe}$ und $\frac{1}{\sqrt{2}} \mu_{\text{sat,max}} = 2,1 \mu_B/\text{Fe}$. Tatsächlich ist der Anstieg in $\text{Li}_{3,18}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ bei $\mu_0 H = 7$ T gering und daher kann das Sättigungsmoment auf etwas über $\mu_{\text{sat}} = 2 \mu_B/\text{Fe}$ abgeschätzt werden, womit es zwischen $\frac{1}{2} \mu_{\text{sat,max}}$ und $\frac{1}{\sqrt{2}} \mu_{\text{sat,max}}$ liegt.

Untersuchungen dazu, wie sich die magnetischen Eigenschaften von $3d$ -Übergangsmetallen verändern, wenn man von linearer Koordination zu fast linearer Koordination übergeht, wurden im Jahr 2012 von A. M. Bryan *et al.* [28] durchgeführt. Sie betrachteten $T = \text{Co}^{2+}$ und $T = \text{Ni}^{2+}$ eingebettet in eine Amido-Komplex-Struktur. Durch Variation der Struktur konnten beide Ionen jeweils in perfekt und fast linearer Koordination hergestellt und untersucht werden. Für Co^{2+} ($[\text{Ar}]3d^7$) konnte ein stark erhöhtes effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 6,2 \mu_B/\text{Co}$ in perfekt linearer Koordination gemessen werden, das in fast linearer Koordination auf $\mu_{\text{eff}} = 4,7 \mu_B/\text{Co}$ reduziert war. Der Spin-Only-Value von Co^{2+} beträgt $3,87 \mu_B/\text{Co}$;

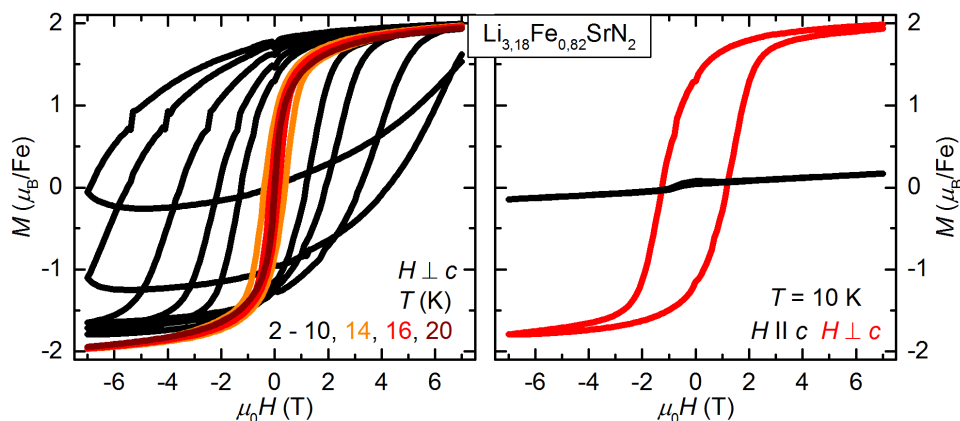


Abbildung 3.16.: Magnetisierung von $\text{Li}_{3,18}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfeldes. Links: $H \perp c$ bei verschiedenen Temperaturen. Rechts: Vergleich der Messung von $H \perp c$ (rot) mit $H \parallel c$ (schwarz) bei 10 K.

der von Ni^{2+} $2,82 \mu_{\text{B}}/\text{Ni}$. In beiden Ni^{2+} -Verbindungen ($[\text{Ar}]3d^8$) war das orbitale Moment nahezu komplett gequencht. Das effektive magnetische Moment nimmt den Wert $\mu_{\text{eff}} = 3,20 \mu_{\text{B}}/\text{Ni}$ bei perfekt linearer und den Wert $\mu_{\text{eff}} = 3,1 \mu_{\text{B}}/\text{Ni}$ bei fast linearer Koordination an. Der Vergleich mit $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$ zeigt gute Übereinstimmung: $[\text{Ar}]3d^7$ entspricht $T = \text{Fe}$ und es werden ungequenchte orbitale Momente von bis zu $\mu_{\text{eff}} = 6,7 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ ($x = 0,0032$; $H \parallel c$) beobachtet. Im $[\text{Ar}]3d^8$ -System $T = \text{Co}$ dagegen beträgt das höchste effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 3,1 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ ($x = 0,084$; $H \perp c$) [5]. Dieselbe Elektronenkonfiguration führte in diesem Fall zu ähnlichen Ergebnissen.

Abschließend soll betont werden, dass $\text{Li}_{3,18}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ mit einem effektiven magnetischen Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5,4 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ und einem Koerzitivfeld von $\mu_0 H_C = 7 \text{ T}$ trotz der strukturellen Unterschiede zu $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ wie dieses eine stark ausgeprägte magnetische Anisotropie und ungequenchte orbitale Beiträge zum magnetischen Moment aufweist. Die eingangs aufgestellte Hypothese, dass das strukturelle Motiv der linearen Koordination des Fe für deren Auftreten ausreichend ist, wird damit bestätigt. Weiterhin wurde gezeigt, dass trotz kleiner Abweichungen davon die stabilen magnetischen Eigenschaften erhalten bleiben.

3.2.3. $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$

Die Verbindung $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ entstand als Nebenphase bei dem Versuch, $\text{Li}_{4-x}\text{SrMn}_x\text{N}_2$ herzustellen. Da Mn nicht in linearer Koordination auftritt, eignet sich die Verbindung für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Materialien mit $3d$ -Übergangsmetallen in linearer Koordination nicht. Da die Verbindung in der Literatur bisher nicht bekannt war, soll sie dennoch kurz vorgestellt werden.

Die Züchtung wurde analog zu $\text{Li}_{4-x}\text{SrMn}_x\text{N}_2$ durchgeführt; einschließlich der nominellen Einwaage und des Temperaturprofils. Der einzige Unterschied bestand darin, dass hier auf La verzichtet wurde, weshalb die Züchtung ursprünglich als Referenz dienen sollte. Der Einfluss

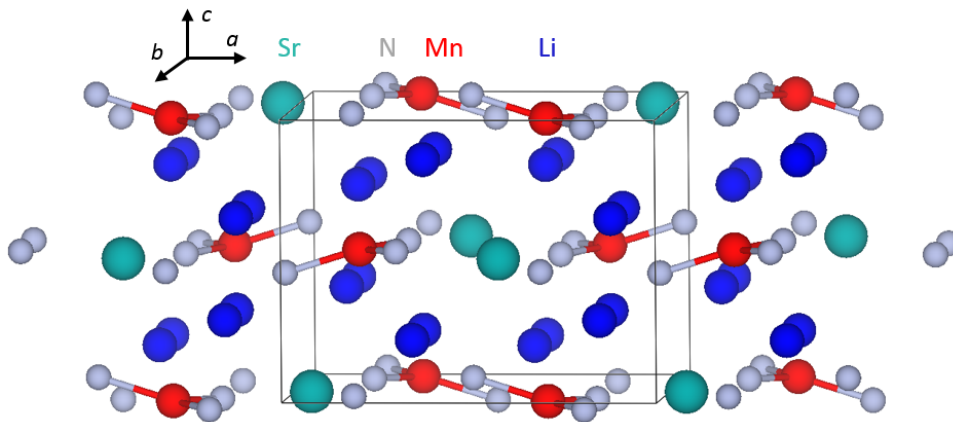


Abbildung 3.17.: Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ mit Einheitszelle (schwarz) basierend auf den Daten der Einkristalldiffraktometrie.

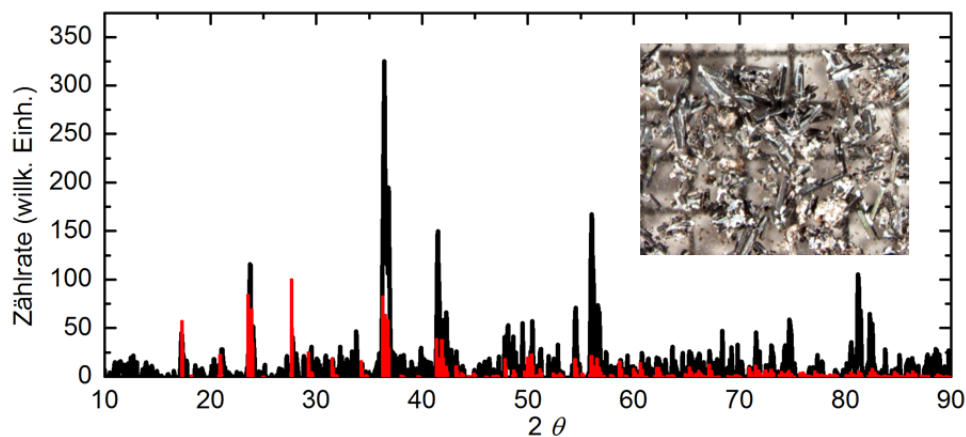


Abbildung 3.18.: Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$. In schwarz ist die Messung nach Abzug der Hintergrunddaten gezeigt; in rot die auf Grundlage der Einkristalldaten bestimmten Reflexpositionen. Das Inset zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme einer Ansammlung von Einkristallen mit Flussresten auf Millimeterpapier.

des La drückt sich darin aus, dass die Bildung von $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ (teilweise) unterdrückt wird. Da stattdessen das N-ärmere $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ gebildet wird, kann davon ausgegangen werden, dass La in der Schmelze N bindet. Die Details zur Synthese können in Kapitel 3.2.1 nachgeschlagen werden.

Oben rechts in Abbildung 3.18 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Ansammlung von $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ -Kristallen mit Flussresten auf Millimeterpapier gezeigt. $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ kristallisiert in Form silberner Stäbchen von 1 bis 2 mm Länge. In der Schmelze befanden sich außerdem deutlich dickere, schwarze Stäbchen, die als MnSr_3N_3 identifiziert wurden.

Abbildung 3.17 zeigt die Kristallstruktur von $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$. Diese wurde mittels Einkristalldiffraktometrie von S. G. Jantz vom Lehrstuhl für Festkörperchemie (Arbeitsgruppe Prof. H. Höppe) am Institut für Physik der Universität Augsburg bestimmt. $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur mit Raumgruppe P/nma und Gitterparametern $a = 8,66 \text{ \AA}$, $b = 7,65 \text{ \AA}$ und $c = 6,51 \text{ \AA}$. Mn tritt in trigonal planarer Koordination mit N auf und bildet zusammen mit Sr Schichten, die durch Li getrennt sind. Durch die Einkristalldiffraktometriedaten konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass die kristallografische c -Achse parallel zur Stäbchenachse ausgerichtet ist. Mithilfe der Strukturdaten war es möglich, das in Abbildung 3.18 gezeigte Pulverdiffraktogramm zu indizieren. Die Reflexpositionen nach den Einkristalldiffraktometriedaten sind in rot dargestellt, die Messung ist schwarz gezeigt.

Anhand von ICP-OES-Messungen konnte die Summenformel über die Verhältnisse $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = n_{\text{Li}}/n_{\text{Sr}} = 4$ und $n_{\text{Mn}}/n_{\text{Sr}} = 1$ verifiziert werden.

Alle Messungen der Magnetisierung weisen einen durch eine ferromagnetische Fremdphase ausgelösten Hintergrund auf, der entsprechend der in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Methode abgezogen wurde. Bei der Fremdphase handelt es sich um kleine Anhaftungen von Mn.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde zwischen $T = 2 \text{ K}$ und 400 K in einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ (durchgezogene Linie) und $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ (gepunktete Linie) gemessen und ist bis $T = 300 \text{ K}$ in Abbildung 3.19 links gezeigt. Der Vergleich von $H \perp c$ (rot) mit $H \parallel c$ (schwarz) ist rechts in Abbildung 3.19 im Bereich der Anomalien dargestellt. Eine schwach ausgeprägte magnetische Anisotropie ist vorhanden. Zu niedrigen Temperaturen steigt die magnetische Suszeptibilität stark an und zeigt einen deutlichen Curie-Tail. Bei $T = 62 \text{ K}$ prägt sich eine klare λ -artige Anomalie aus, die in hohen Magnetfeldern unterdrückt wird. Diese konnte auch in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ beobachtet werden, daher wird angenommen, dass $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ in diesem als Fremdphase enthalten war (siehe Abbildung 3.13). Bei $T = 120 \text{ K}$ ist eine weitere, schwächere und magnetfeldunabhängige Anomalie zu erkennen.

Oberhalb dieser Anomalie zeigt die Verbindung Curie-Weiss-Verhalten. Bestimmt wurden eine antiferromagnetische Weiss-Temperatur von $\Theta_{\text{W}} = -70 \text{ K}$ und ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3,4 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$. Letzterer Wert ist gegenüber dem Spin-Only-Value von $2,83 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ für ein $[\text{Ar}]4s^2d^2$ -System leicht erhöht und weist auf die Anwesenheit von ungequenchten orbitalen Momenten hin.

Die magnetische Feldabhängigkeit der Magnetisierung ist in Abbildung 3.20 links für Magnetfelder bis $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ bei $T = 2 \text{ K}$ (schwarz) und $T = 300 \text{ K}$ (rot) gezeigt und weist bei allen gemess-

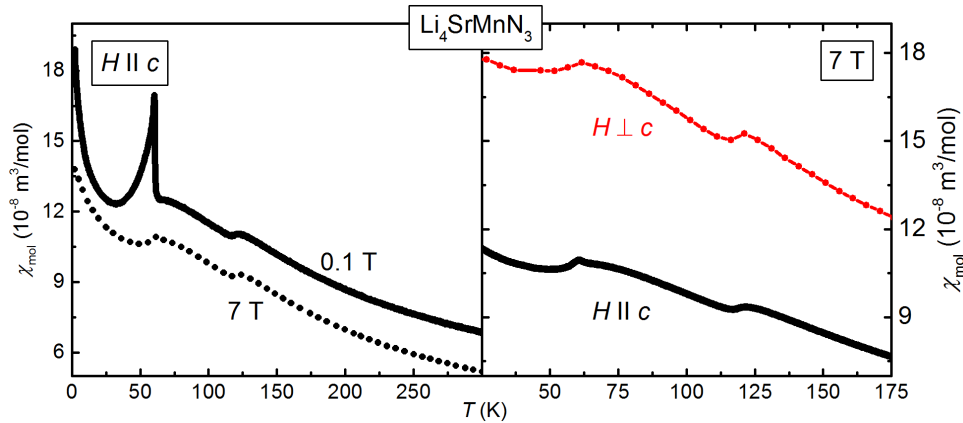


Abbildung 3.19.: Magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$. Links: Messung bei $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ (durchgezogene Linie) und 7 T (gepunktete Linie) für $H \parallel c$. Rechts: Vergleich der Messung bei $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ für $H \parallel c$ (schwarz) und $H \perp c$ (rot).

senen Temperaturen einen kontinuierlichen Anstieg mit der Magnetfeldstärke auf. Insbesondere wurden auch Messungen im Bereich der Anomalien durchgeführt, doch konnte auch dort kein abweichendes Verhalten beobachtet werden. Im Rahmen des Messbereichs wurden keine Hinweise auf magnetische Ordnung gefunden. Eine mögliche Erklärung für die Anomalien sind jedoch strukturelle Phasenübergänge.

Ergänzend sind Messungen der spezifischen Wärmekapazität zwischen $T = 0,6 \text{ K}$ und $T = 130 \text{ K}$ in Abbildung 3.20 rechts dargestellt. Um die Probenmasse zu erhöhen, wurden diese an einer Sammlung von zufällig orientierten Einkristallen durchgeführt. Es wurde ohne angelegtes Magnetfeld gemessen. Die Anomalie bei $T = 120 \text{ K}$ ließ sich hier nicht nachweisen und kann daher nicht durch einen strukturellen Phasenübergang verursacht sein. Deutlich zu erkennen ist dagegen die λ -artige Anomalie bei $T = 62 \text{ K}$. Durch Integration wurde im Bereich der Anomalie eine Entropie von $0,15 \text{ J}/(\text{molK})$ bestimmt. Außerhalb des Messbereichs der magnetischen Suszeptibilität bei $T = 1 \text{ K}$ kann eine weitere Anomalie beobachtet werden, die im Inset von Abbildung 3.20 vergrößert dargestellt ist.

Die Proben wurden an Luft kontaktiert und mit einem Multimeter vermessen. Dadurch konnte aus dem Messbereich des Multimeters der elektrische spezifische Widerstand der Verbindung auf $\rho > 20 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass die Probe an Luft nicht degradiert ist, kann man die Verbindung damit als Isolator bezeichnen.

Im Überblick wurde hier die Verbindung $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ erstmals synthetisiert und ihre strukturellen und magnetischen Eigenschaften dargestellt. $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur mit Raumgruppe P/nma und Gitterparametern $a = 8,66 \text{ \AA}$, $b = 7,65 \text{ \AA}$ und $c = 6,51 \text{ \AA}$. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität weist Anomalien bei $T = 62 \text{ K}$ und 120 K auf; die magnetische Feldabhängigkeit der Magnetisierung zeigt bei allen

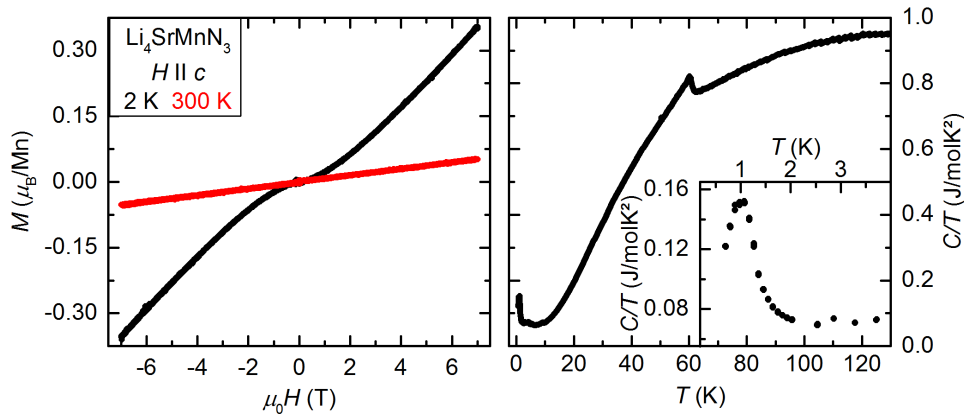


Abbildung 3.20.: Links: Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung von $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ bei $T = 2\text{ K}$ (schwarz) und $T = 300\text{ K}$ (rot) für $H \parallel c$. Rechts: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$. Im Inset ist der Bereich bei tiefen Temperaturen vergrößert dargestellt.

gemessenen Temperaturen paramagnetisches Verhalten. Durch die Messung der spezifischen Wärme wurde eine weitere Anomalie bei $T = 1\text{ K}$ festgestellt.

3.3. $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$

Das in diesem Kapitel behandelte $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ ($AE = \text{Sr}, \text{Ca}$) ist (wie auch Li_4SrN_2) strukturell ähnlich zu dotiertem Li_3N . Im Falle von $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ bilden sich alternierende $\cdots\text{N}-\text{Co}-\text{N}-\text{Li}-\text{N}\cdots$ -Ketten entlang der $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung (siehe Abbildung 3.21). Diese verlaufen senkrecht zur kristallografischen c -Achse und zueinander.

Abbildung 3.21 zeigt die Kristallstruktur von $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$. Zum ersten Mal beschrieben wurde diese im Jahr 1992 [38]. $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ kristallisiert in tetragonaler Struktur mit Raumgruppe $P4_2/mnm$ und Gitterparametern $a = b = 5,4\text{ \AA}$ und $c = 7,3\text{ \AA}$. Die $\cdots\text{N}-\text{Co}-\text{N}-\text{Li}-\text{N}\cdots$ -Ketten bilden parallele Ebenen aus, die durch AE getrennt sind.

Das System kann anhand der Formel $\text{Li}_{2-x}\text{Co}_x\text{AE}_2\text{N}_2$ als dotiert aufgefasst werden. Im Gegensatz zu Li_3N und Li_4SrN_2 ist die undotierte Verbindung LiAE_2N_2 im vorliegenden Strukturtyp nicht stabil, sondern kristallisiert tetragonal mit Raumgruppe $P4_2/mmc$ und Gitterparametern $a = b = 3,9\text{ \AA}$ und $c = 7,1\text{ \AA}$ [79]. Anders ausgedrückt: die Verbindung $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ ist ohne Co nicht stabil.

Mit anderen Übergangsmetallen konnte die Verbindung nicht hergestellt werden, allerdings ist es möglich Sr durch Ca zu ersetzen und so den Einfluss der Gitterparameter auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen. P. Höhn vom Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden stellte für $AE = \text{Sr}$ Einkristalle von etwa $1,5 \times 1,5\text{ mm}^2$ Größe (siehe Abbildung 3.22 links) und für $AE = \text{Ca}$ polykristalline Proben zur Verfügung. Veröffentlicht wurden die Ergebnisse aus diesem Kapitel im Jahr 2019 in Referenz [80].

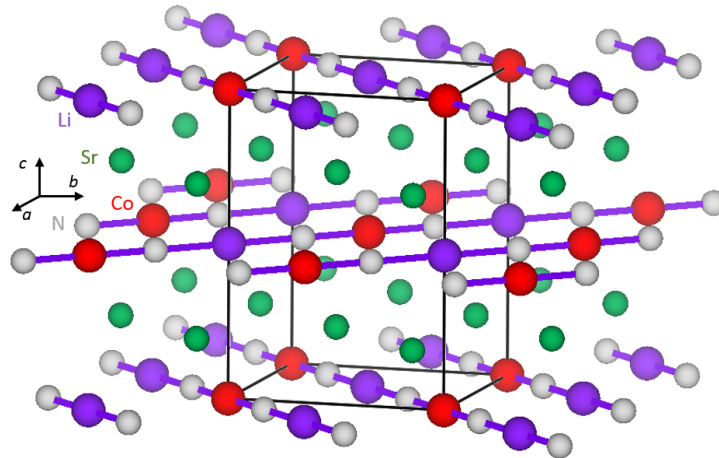


Abbildung 3.21.: Darstellung der Kristallstruktur von $\text{LiCoSr}_2\text{N}_2$ [38]. Die Einheitszelle ist in schwarz gezeigt.

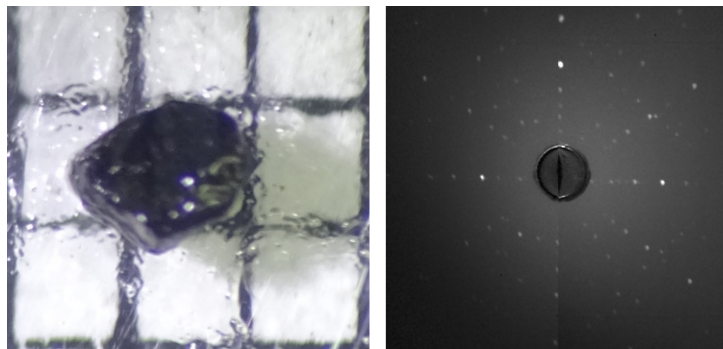


Abbildung 3.22.: Links: Lichtmikroskopische Aufnahme eines $\text{LiCoSr}_2\text{N}_2$ -Einkristalls auf Millimeterpapier. Rechts: Laue-Aufnahme des Kristalls. Die 4-zählige Symmetrie ist deutlich sichtbar.

Hergestellt wurden die Proben analog zu $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ durch das Verfahren der Flusszucht (siehe Kapitel 2.1.1). Eingewogen wurden $\text{Li}_3\text{N}:\text{Sr}_2\text{N}:\text{Co}:\text{Li}$ im molaren Verhältnis 1:4:4:31 ($AE = \text{Sr}$) und $\text{Ca}_3\text{N}:\text{Co}:\text{Li}$ im molaren Verhältnis 1:3:70 ($AE = \text{Ca}$). Das Temperaturprofil hatte im Unterschied zu dem von $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ eine maximale Temperatur von 750°C ($AE = \text{Sr}, \text{Ca}$) und zentrifugiert wurde bei Temperaturen von 450°C ($AE = \text{Sr}$) und 550°C ($AE = \text{Ca}$).

Von P. Höhn aufgenommene Pulverdiffraktogramme und die durchgeführte Einkristalldiffraktometrie bestätigten die Struktur und belegen, dass Co ausschließlich die $2a$ -Wyckoff-Lage besetzt.

In Abbildung 3.22 ist links eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Einkristalls von $\text{LiCoSr}_2\text{N}_2$ auf Millimeterpapier gezeigt, der zum Schutz vor Luft mit Fett überzogen ist. Rechts befindet sich eine Laue-Aufnahme desselben. Die Messung bestätigt, dass die Flächennormale der größten Facette des Kristalls parallel zur kristallografischen c -Achse verläuft. Die 4-zählige Symmetrie des tetragonalen Gitters ist gut zu erkennen.

Es wurden an zwei Sr-Proben und drei Ca-Proben ICP-OES-Messungen durchgeführt. Für die Formel $\text{Li}_y\text{Co}_x\text{Sr}_2\text{N}_2$ ergaben sich Co-Anteile von $x = 1,02$ und $1,01$. Auf der $2a$ -Wyckoff-Lage befindet sich damit ausschließlich Co. Wird die Sr-Lage als vollständig besetzt angenommen, ergeben sich für den Li-Anteil Werte von $y = 0,81$ und $0,84$. Folglich treten in der Verbindung Li-Vakanzen auf. Bei den drei Ca-Proben wurden Co-Anteile von $x = 0,93, 0,94$ und $0,96$ aus den Messergebnissen berechnet. Auch hier kann die $2a$ -Wyckoff-Lage als vollständig von Co besetzt angenommen werden. Der Li-Anteil weist dagegen hohe Werte von $y = 5,07, 4,39$ und $3,98$ auf. Die Li-Lage wurde daher als vollständig besetzt angenommen. Bei dem überschüssigen Li handelt es sich um Flussreste, die zwischen den Kristalliten der polykristallinen Proben kleben. Da die Proben für die ICP-OES vollständig aufgelöst werden, können diese in der Messung nicht von in die Kristalle eingebautem Li unterschieden werden. Die hier jeweils zuerst genannten Proben wurden für die physikalischen Untersuchungen verwendet.

Ergänzend zu den Messungen wurden zu dem System Quantum-Chemistry-Rechnungen von Z. Zangeneh und L. Hozoi vom Institut für Theoretische Festkörperphysik am IFW in Dresden durchgeführt [80]. Demnach ist der Grundzustand für Co^+ in der vorliegenden Struktur $a_{1g}^2 e_{2g}^4 e_{1g}^2$ beziehungsweise $d_{z^2}^2 (d_{x^2 - y^2} d_{xy})^4 (d_{xz} d_{yz})^2$. Der nächste angeregte Zustand liegt bei 7 meV und stellt die MAE (siehe Kapitel 1.1) dar. Bedenkt man, dass die magnetische Anisotropie den Rechnungen zufolge durch Spin-Bahn-Kopplung (SOC) 2. Ordnung hervorgerufen wird, ist dieser Wert sehr hoch. In Referenz [81] wird argumentiert, dass im Allgemeinen bereits SOC 1. Ordnung im Vergleich zur Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen magnetischen Ionen vernachlässigbar ist. Analog zu dotiertem Li_3N sollte sich für ein $3d^8$ -System Easy-Plane-Verhalten ausbilden (Kapitel 3.1).

Die Messungen der Magnetisierung zeigen dieses für $AE = \text{Sr}$. Es bildet sich eine ausgeprägte magnetische Anisotropie. In Abbildung 3.23 ist links die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität in einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ in einem Bereich von $T = 2 - 100 \text{ K}$ dargestellt. Die rote und schwarze Kurve zeigen jeweils die Messungen mit magnetischem Feld

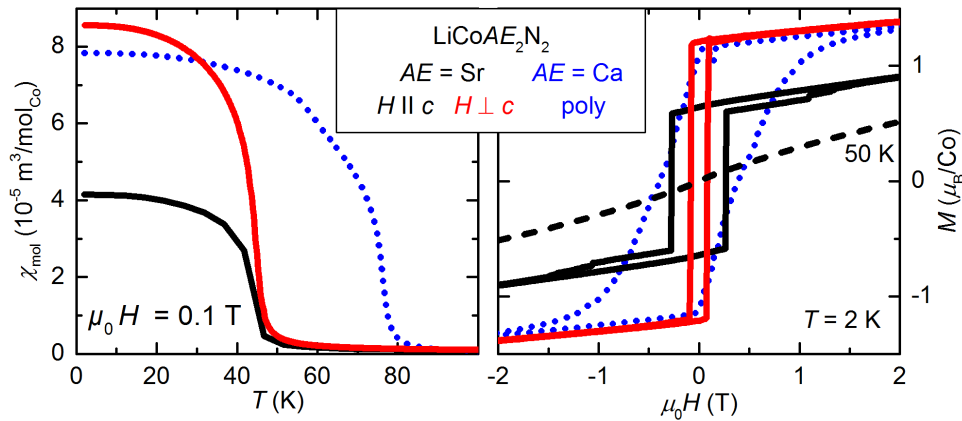


Abbildung 3.23.: Links: Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur für LiCoAE₂N₂ bei $\mu_0 H = 0,1$ T. Rechts: Magnetisierung aufgetragen gegen die Stärke eines äußeren magnetischen Feldes für LiCoAE₂N₂ bei $T = 2$ K. Ergänzend ist für AE = Sr ($H \parallel c$) eine Messung bei $T = 50$ K gestrichelt eingezeichnet.

senkrecht und parallel zur kristallografischen c -Achse für AE = Sr. Blau gepunktet ist die Messung an einem polykristallinen Stück mit AE = Ca dargestellt. Der bei allen drei Kurven gut erkennbare plötzliche Anstieg der magnetischen Suszeptibilität hin zu niedrigen Temperaturen, weist auf einen Übergang in einen ferromagnetischen Zustand hin. Die Übergangstemperatur wurde aus der Ableitung $d\chi/dT$ bestimmt und ergibt Werte von $T_C = 44$ K für AE = Sr (beide Richtungen) und $T_C = 76$ K für AE = Ca.

Für AE = Sr wird oberhalb einer Temperatur von $T = 75$ K Curie-Weiss-Verhalten beobachtet. Der Fit ergibt für beide Richtungen ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3,4 \mu_B/\text{Co}$ und Weiss-Temperaturen von $\Theta_W = 46$ K für $H \perp c$ und $\Theta_W = 42$ K für $H \parallel c$. Für AE = Ca zeigt sich Curie-Weiss-Verhalten oberhalb von $T = 120$ K mit einem effektiven magnetischen Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3,2 \mu_B/\text{Co}$ und einer Weiss-Temperatur von $\Theta_W = 78$ K. Alle drei Weiss-Temperaturen stimmen gut mit den jeweiligen T_C überein. Das effektive magnetische Moment ist im Vergleich zum Spin-Only-Value von $2,83 \mu_B/\text{Co}$ leicht erhöht und weist auf orbitale Beiträge zum magnetischen Moment hin.

Des Weiteren wurden Messungen der spezifischen Wärmekapazität im Bereich des Phasenüberganges durchgeführt. Sie sind in Abbildung 3.24 gezeigt. Links sind die Messungen für AE = Sr und rechts die Messungen für AE = Ca zu sehen. Die schwarzen Kurven wurden ohne angelegtes Magnetfeld gemessen, die roten in einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 7$ T. Für AE = Sr wurde nur $H \parallel c$ gemessen. Deutlich zu erkennen ist in der Messung ohne angelegtes Magnetfeld die λ -artige Anomalie bei $T = 45$ K für AE = Sr und $T = 77$ K für AE = Ca. Diese Werte stimmen gut mit den aus der magnetischen Suszeptibilität bestimmten Übergangstemperaturen überein. Da ein Magnetfeld die Bildung eines ferromagnetischen Zustandes begünstigt, wird das Maximum in der Messung mit einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 7$ T im Vergleich zu der Messung ohne angelegtes Magnetfeld verschmiert und verschiebt sich zu höheren Temperaturen.

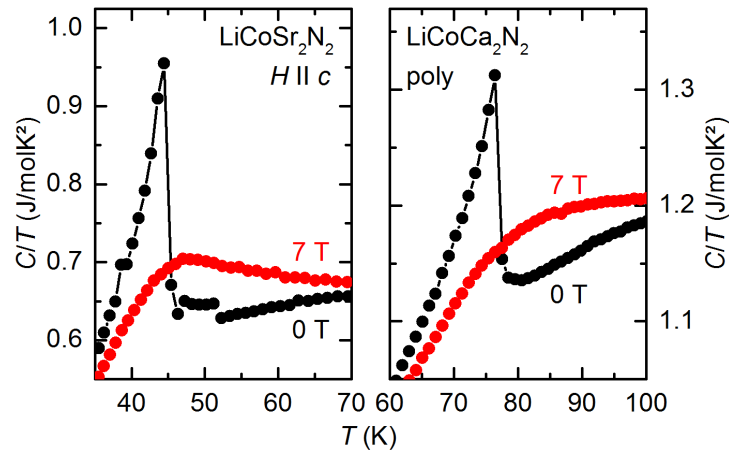


Abbildung 3.24.: Messung der spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur an $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ ohne angelegtes äußeres Magnetfeld (schwarz) und in einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ (rot). Links: $AE = \text{Sr}$. Rechts: $AE = \text{Ca}$.

Rechts in Abbildung 3.23 ist in Abhängigkeit der Stärke des Magnetfeldes die Magnetisierung der Proben bei einer Temperatur von $T = 2 \text{ K}$ im Bereich von $\mu_0 H = \pm 2 \text{ T}$ gezeigt. Gemessen wurde im Bereich $\mu_0 H = \pm 7 \text{ T}$. Der Farbcode der Kurven ist derselbe, wie bei der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (Abbildung 3.23 links). In Übereinstimmung mit dieser ändert sich das Verhalten der Magnetisierung unterhalb der Übergangstemperatur drastisch. Darüber steigt die Magnetisierung linear im Magnetfeld (gestrichelt in Abbildung 3.23 rechts), darunter zeigt sich Hysterese, deren Koerzitivfeld bei $T = 2 \text{ K}$ für $AE = \text{Sr}$ $\mu_0 H_C = 0,1 \text{ T}$ ($H \perp c$) und $\mu_0 H_C = 0,3 \text{ T}$ ($H \parallel c$) und für $AE = \text{Ca}$ $\mu_0 H_C = 0,4 \text{ T}$ beträgt. Die Koerzitivfelder sind für Co-basierte Materialien vergleichsweise groß: Co-Nanoröhren weisen beispielsweise ein Koerzitivfeld von $\mu_0 H_C = 0,13 \text{ T}$ auf [82].

Für $AE = \text{Ca}$ ist die Steigung in der feldabhängigen Magnetisierung um das Koerzitivfeld kleiner wie für $AE = \text{Sr}$. Der Grund hierfür ist eine Überlagerung der Messsignale statistisch orientierter Kristallite und Domänen, die entlang der magnetisch harten Achse ein höheres Koerzitivfeld aufweisen. Wie im Falle von $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ kann auch hier der lineare Anstieg bis hin zu den höchsten gemessenen magnetischen Feldern darauf zurückgeführt werden, dass die $\cdots \text{N-Co-N} \cdots$ -Ketten entlang von zwei kristallografischen Richtungen und senkrecht zueinander verlaufen (Vergleich Kapitel 3.2.2).

Für $AE = \text{Sr}$ zeigt die Verbindung eine ausgeprägte magnetische Anisotropie. Diese weist eine ungewöhnliche Eigenschaft auf: Das Remanenzfeld ist kleiner in der Richtung, in der das Koerzitivfeld größer ist. Andere Beispiele für ein solches Verhalten finden sich in tetragonalen Kondosystemen [83] wie CeRuPO [84] und $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ [85]. Dort wird dieses Verhalten auf eine Überlagerung aus Kristallfeld und Kondowechselwirkung zurück geführt. Anders ausgedrückt wird es einer Konkurrenz von Einzelionenanisotropie und anisotroper Austauschwechselwirkung zugeschrieben. Laut Referenz [83] haben alle betrachteten Kondosysteme zwei Gemeinsamkeiten: Ein Kondo-Gitter mit einer Kondotemperatur nahe der Übergangstemperatur

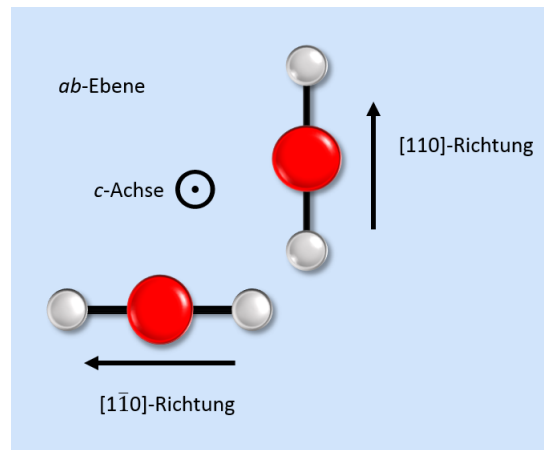


Abbildung 3.25.: Schematische Darstellung der N-Co-N-Molekülachse entlang der $[110]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Ferromagnetische Ordnung senkrecht zu beiden Achsen kann nur parallel zur c -Achse (senkrecht zur Papierebene) realisiert werden.

und eine kleine MAE. Beides ist im vorliegenden System nicht gegeben.

Den Quantum-Chemistry-Rechnungen zufolge befindet sich die magnetisch harte Achse entlang des N-Co-N Moleküls und die Magnetisierung sollte senkrecht dazu größer sein wie parallel dazu. Da die Molekülachse jedoch zwei mal in der ab -Ebene vorhanden ist, kann diese Bedingung nur dann gleichzeitig für beide erfüllt sein, wenn die magnetischen Momente senkrecht zur ab -Ebene ausgerichtet sind. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.25 schematisch verdeutlicht. Tatsächlich ist $H \parallel c$ auch die Richtung, in der experimentell das größere Koerzitivfeld beobachtet wird (siehe Abbildung 3.23 rechts). Dem entgegen steht die Beobachtung, dass die Magnetisierung in der ab -Ebene ($H \perp c$) größer ist wie senkrecht dazu. Erklären lässt sich dies durch eine Konkurrenz aus der soeben beschriebenen ferromagnetischen Ordnung senkrecht zur ab -Ebene und der Einzelionenanisotropie.

In Tabelle 3.4 sind charakteristische Größen von $AE = \text{Sr}$ und $AE = \text{Ca}$ gegenübergestellt. Ein wichtiger Punkt ist sofort offensichtlich: für $AE = \text{Ca}$ ist die Übergangstemperatur deutlich größer wie für $AE = \text{Sr}$. Dies lässt sich in einem sehr einfachen Bild verstehen: Ca steht im Periodensystem über Sr und hat damit einen kleineren Ionenradius. Infolgedessen sind die durch das Ca getrennten Ebenen aus $\cdots \text{N}-\text{Co}-\text{N}-\text{Li}-\text{N} \cdots$ -Ketten räumlich näher zusammen. Dies drückt sich durch eine Verkleinerung der c -Achse von $7,30 \text{ \AA}$ ($AE = \text{Sr}$) auf $6,73 \text{ \AA}$ ($AE = \text{Ca}$) aus. Aufgrund dessen sind auch die magnetischen Einheiten räumlich näher beieinander und ihre Wechselwirkung miteinander stärker. Daher ist die ferromagnetische Ordnung Fluktuationen gegenüber stabiler und setzt bereits bei einer höheren Temperatur ein.

Die durch verschiedene Methoden bestimmten Übergangstemperaturen stimmen gut überein. Der Vergleich mit $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ ergibt, dass sich die Verbindungen aus phänomenologischer Sicht stark ähneln, obwohl der zugrunde liegende Mechanismus sehr verschieden ist: In $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ lässt sich ein gut definierter Übergang in eine ferromagnetische Phase beobachten, deren hohe magnetische Momente und Koerzitivfelder auf SOC 2. Ordnung basieren.

Tabelle 3.4.: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 3.3.

LiCoAE ₂ N ₂			
	AE = Sr		AE = Ca
	$H \parallel c$	$H \perp c$	poly
$T_C(\chi)$	44 K	44 K	76 K
$T_C(C/T)$	45 K	45 K	77 K
ϑ_W	42 K	46 K	78 K
μ_{eff}	$3,3 \frac{\mu_B}{\text{Co}}$	$3,3 \frac{\mu_B}{\text{Co}}$	$3,2 \frac{\mu_B}{\text{Co}}$
$\mu_0 H_c$	0,3 T	0,1 T	0,4 T

Auch Li_{2,72}Fe_{0,28}N zeigt spontane Magnetisierung, hohe magnetische Momente und ein hohes Koerzitivfeld bei tiefen Temperaturen, doch sind diese auf einen langsamen Übergang von einem paramagnetischen Zustand bei hohen Temperaturen in einen scheinbar statischen Zustand bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen [4]. Dieser beruht auf einer starken Erhöhung der Relaxationszeiten der Spins zu niedrigen Temperaturen, wie in Kapitel 1.2 beschrieben. Dementsprechend zeigt die spezifische Wärme keine scharfe λ -artige Anomalie (wie in LiCoAE₂N₂), sondern eine breite Schottky-Anomalie [4]. Eine nahe liegende Erklärung für diesen Unterschied wäre die höhere Konzentration von Co in LiCoAE₂N₂ im Vergleich zu Fe in Li_{2,72}Fe_{0,28}N. Durch die Unterschiede in der Kristallstruktur ergeben sich in beiden Verbindungen jedoch ähnliche durchschnittliche T - T -Abstände (5,4 Å in Li_{2,72}Fe_{0,28}N und 5,8 Å in LiCoSr₂N₂). Dennoch tritt Fe in Li_{2,72}Fe_{0,28}N statistisch verteilt auf, während Co in LiCoAE₂N₂ in geordneter Weise in die Struktur eingebettet ist. Zwar kann der T - T -Abstand nicht die Ursache dafür sein, aber die Anwesenheit von struktureller Ordnung könnte entscheidend für das Zustandekommen von magnetischer Ordnung sein.

Letzten Endes ist die Frage nach den Ursachen für die Unterschiede nicht endgültig geklärt, doch zusammenfassend soll festgehalten werden, dass LiCoAE₂N₂ (AE = Sr) deutliche magnetische Anisotropie zeigt und beide Verbindungen (AE = Sr, Ca) relativ hohe Koerzitivfelder und orbitale Beiträge zum magnetischen Moment aufweisen.

3.4. (Sr₆N)(FeN₂)(CN₂)₂

(Sr₆N)(FeN₂)(CN₂)₂ gehört chemisch zur Gruppe der Cyanamide. Bei diesen handelt es sich um Verbindungen, die sich durch das strukturelle Motiv einer N-C-N-Hantel auszeichnen. (Sr₆N)(FeN₂)(CN₂)₂ beinhaltet zusätzlich zu den N-C-N-Hanteln auch N-Fe-N-Hanteln, wie in der Summenformel bereits angedeutet. Die Struktur unterscheidet sich folglich stark von den bisher betrachteten Verbindungen, weist jedoch ebenfalls das strukturelle Motiv von Fe in linearer Koordination mit N auf. Diese bildete sich bisher in Form von Ketten aus, doch stellt die Hantel ein Teilstück dieser Ketten dar, das für die Bedingung von linearer Koordination aus-

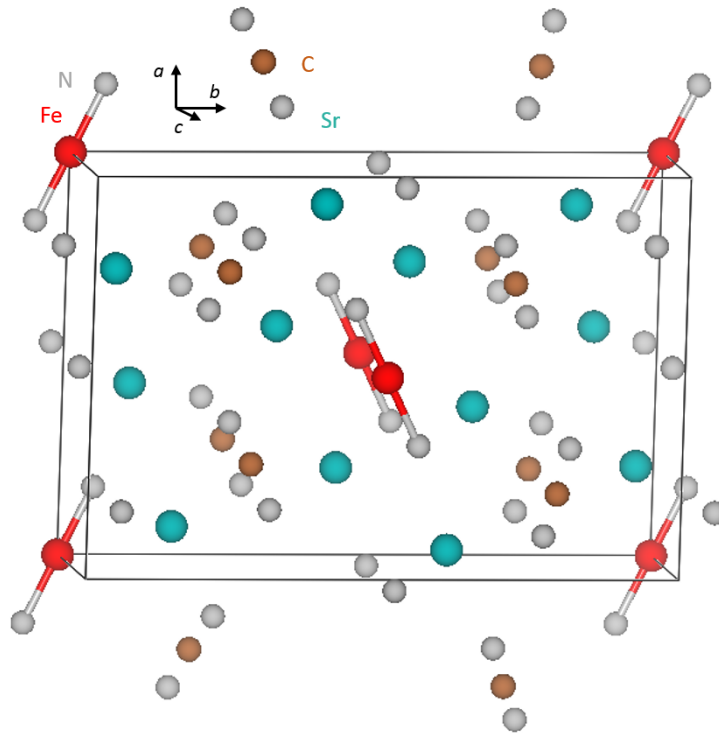


Abbildung 3.26.: Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ mit Einheitszelle (schwarz). Die N-Fe-N-Molekülachse besitzt zwei Orientierungen. Beide liegen in der ab -Ebene und in einem Winkel von 26° zur a -Achse.

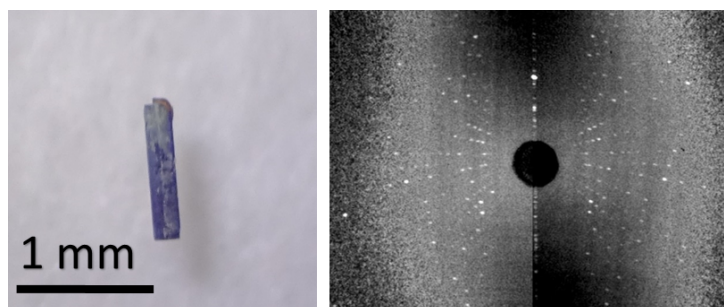


Abbildung 3.27.: Links: Lichtmikroskopische Aufnahme eines $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ -Einkristalls. Rechts: Laue-Aufnahme des Kristalls. Die kristallografische c -Achse ist parallel zur Achse des Stäbchens ausgerichtet.

reichend ist. Damit kann erneut die Frage gestellt werden, ob diese für die Entstehung von ungequenchten orbitalen Momenten und magnetischer Anisotropie ausreichend ist. Hergestellt wurden die hier verwendeten Proben von P. Höhn vom Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden. In diesem Rahmen wurden auch Einkristalldiffraktometrie-Messungen durchgeführt. Die Laue-Aufnahme und die lichtmikroskopische Aufnahme stammen von M. Fix vom Lehrstuhl Experimentalphysik VI der Universität Augsburg.

$(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ kristallisiert in orthorhombischer Struktur mit Raumgruppe $P/2_12_12$ und Gitterparametern $a = 9,94 \text{ \AA}$, $b = 14,72 \text{ \AA}$ und $c = 3,86 \text{ \AA}$. Die N-Fe-N-Achse hat einen Winkel von 179° und tritt in zwei Richtungen auf. Beide Achsen liegen in der ab -Ebene und ihre Molekülachsen stehen in einem Winkel von 28° zueinander. Gleichzeitig liegen beide Molekülachsen in einem Winkel von 26° zur a -Achse. Die Struktur ist in Abbildung 3.26 gezeigt. Fe ist in die Struktur integriert, aber den Einkristalldiffraktometriedaten zufolge nur mit 90 % besetzt. Um die Struktur zusätzlich zu untersuchen, wurde nach Abschluss der Magnetisierungsmessungen an einem Stück des für diese Messungen verwendeten Kristalls erneut die Struktur mittels Einkristalldiffraktometrie verifiziert.

Abbildung 3.27 zeigt links eine lichtmikroskopische Aufnahme eines $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ -Einkristalls, das den stäbchenartigen Habitus der Verbindung verdeutlicht. In Abbildung 3.27 ist rechts die Laue-Aufnahme gezeigt, die bestätigt, dass die kristallografische c -Achse parallel zur Achse des Stäbchens ausgerichtet ist.

Die Verarbeitung der Daten der Magnetisierungsmessungen gestaltete sich als außergewöhnlich komplex. Ursache dafür war im Wesentlichen das schwache Messsignal der Probe bei Raumtemperatur. Infolgedessen konnte die genaue Position der Probe auf dem Quarzhalter mit dem verwendeten 14 T PPMS nicht bestimmt werden. Schon kleine Abweichungen davon können das Messsignal signifikant verfälschen. Anders als mit dem MPMS ist es mit dem PPMS jedoch nicht möglich, die Position der Probe auch nach Abkühlen des Systems zu bestimmen. Aufgrund des größeren Messbereichs in $M(H)$ des PPMS gegenüber dem MPMS erwies sich dessen Verwendung nach ersten Testmessungen jedoch als notwendig.

Des Weiteren wurde für die Subtraktion des Hintergrundes das parallel zu dieser Arbeit entwickelte Programm *Quick Start MPMS Analyzer* [86] verwendet. Überwiegend werden für die Hintergrundsubtraktion die DC-Rohdaten der Probe und des Hintergrundes zur Erlangung eines Messpunktes erst gefittet und diese, bereits gefitteten Daten voneinander abgezogen. Das Programm erlaubt es, die ursprünglichen DC-Rohdaten von Probe und Hintergrund vor dem Fit voneinander abzuziehen und daraus das Messsignal der Probe zu extrahieren. Der Fit zur Bestimmung des Messpunktes erfolgt erst im Anschluss. Für diesen Prozess werden infolgedessen Hintergrunddaten benötigt, die mit derselben Sequenz (beziehungsweise Punktdichte) wie die Probandaten gemessen wurden.

Der Prozess der Datenverarbeitung lief folgendermaßen ab: Zunächst wurde mit *Quick Start MPMS Analyzer* wo möglich das im MPMS gemessene intrinsische Messsignal der Probe bestimmt. Dieses Messsignal war maßgebend für alle weiteren Absolutwerte. Die im PPMS ge-

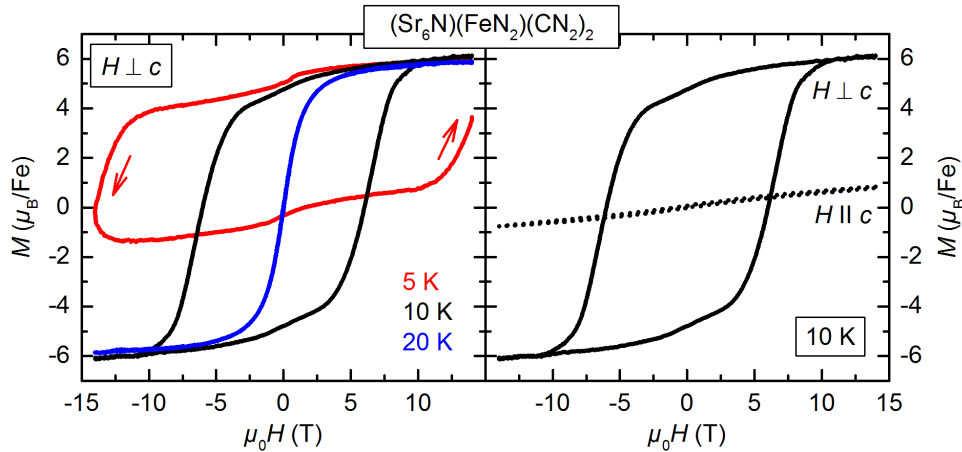


Abbildung 3.28.: Magnetisierung in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfeldes von $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$. Links: Messung für $H \perp c$ bei $T = 5\text{ K}$ (rot), 10 K (schwarz) und 20 K (blau). Rechts: Vergleich der Messung für $H \perp c$ (durchgezogene Linie) mit $H \parallel c$ (gepunktete Linie) bei $T = 10\text{ K}$.

messenen Daten wurden auf diese Daten skaliert.

Theoretische Untersuchungen an dem System wurden unter anderem von A. Ormeci vom Max-Planck-Institut in Dresden durchgeführt. Durch Berechnungen der Zustandsdichte werden große orbitale Beiträge zum magnetischen Moment von $1,75 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ voraus gesagt. Dieser Analyse zufolge liegt die Easy-Axis des Systems entlang der kristallografischen a -Achse, oder anders ausgedrückt: zwischen den beiden N-Fe-N-Molekülachsen. Demnach kann das System als Überlagerung von zwei Untergittern mit der Easy-Axis entlang der jeweiligen Molekülachse verstanden werden. Senkrecht zu dieser Richtung ($H \parallel c$) verschwindet das effektive magnetische Moment.

Weitere theoretische Beschreibungen in Form von Quantum-Chemistry-Rechnungen stammen von Z. Zangeneh und L. Hozoi vom Institut für theoretische Festkörperphysik am IFW in Dresden. Sie ergeben, dass der erste angeregte Zustand 26 meV höher liegt wie der Grundzustand. Analog zu $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ (siehe Kapitel 1.2) ergeben sich Majoritäts- und Minoritätsbänder und im Grundzustand entsteht die Elektronenkonfiguration $d_{z^2}^2 d_{xy}^2 d_{x^2-y^2}^1 d_{yz}^1 d_{xz}^1$.

In Abbildung 3.28 ist die Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung in μ_{B}/Fe für verschiedene Temperaturen und Ausrichtungen der Probe gezeigt. Links sind für $T = 5\text{ K}$, 10 K und 20 K jeweils in rot, schwarz und blau die Magnetisierung für $H \perp c$ abgebildet. Rechts ist bei $T = 10\text{ K}$ die Magnetisierung für $H \perp c$ als durchgezogene und für $H \parallel c$ als gepunktete Linie gezeigt. Dort ist die von der Theorie vorhergesagte magnetische Anisotropie deutlich sichtbar. Sie drückt sich weiterhin in einem Koerzitivfeld von $\mu_0 H_{\text{C}} = 14\text{ T}$ bei $T = 5\text{ K}$ aus (Abbildung 3.28 links) und liegt unterhalb dieser Temperatur außerhalb des Messbereichs. Dieser Wert übersteigt außerdem das Koerzitivfeld von $\mu_0 H_{\text{C}} = 11,6\text{ T}$, das in $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ bei $T = 2\text{ K}$ gemessen wurde [12] und ist, soweit bekannt, der höchste Wert, der für H_{C} je gemessen wurde.

In Analogie zu $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ ist die Hysterese unterhalb von $T = 10\text{ K}$ aufgrund von dyna-

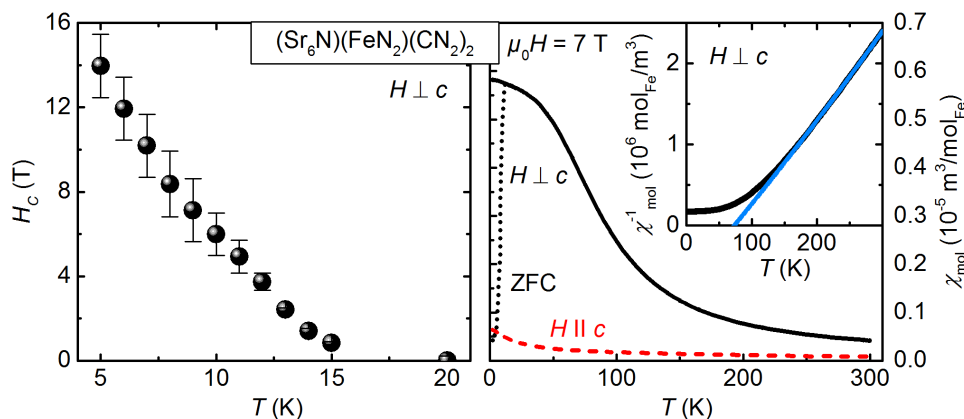


Abbildung 3.29.: Links: Koerzitivfeld aufgetragen gegen die Temperatur in $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$. Rechts: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$. Die Messung $H \perp c$ ist in schwarz dargestellt; die Messung $H \parallel c$ in rot. Ergänzend wurde für $H \perp c$ eine ZFC-Messung (gepunktete Linie) eingefügt. Im Inset ist die inverse magnetische Suszeptibilität mit Fit (blau) gezeigt.

mischen Effekten asymmetrisch. Bei $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ wird für $T \leq 10 \text{ K}$ ein Knick beobachtet, dessen Ursache unbekannt ist. Im Unterschied zu $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ wurde hier kein ferromagnetischer Untergrund beobachtet, sodass dieser als Grund ausgeschlossen werden kann. Gemeinsam haben die beiden Verbindungen, dass selbst bei den höchsten gemessenen magnetischen Feldern keine Sättigung erreicht wird und dass dieser Effekt auf zwei entartete Molekülachsen zurückführbar ist. Ein ähnlicher Knick, allerdings mit deutlich stärkerer Ausprägung, wird dagegen in schwach mit Fe dotiertem Li_3N beobachtet und dort auf magnetisches Tunneln zurückgeführt [26]. Seine deutlich stärkere Ausprägung könnte aber auf die unterschiedlichen Fe-Abstände zurückführbar sein. In $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ sind die Fe-Ionen mit $9,4 \text{ \AA}$ räumlich näher zusammen, wie in schwach mit Fe dotiertem $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ ($x = 0,0032$, [12]), aber deutlich weiter voneinander entfernt, wie in stark mit Fe dotiertem $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ ($x = 0,28$, [12]); der durchschnittliche Abstand beträgt hier $5,4 \text{ \AA}$ [80]). Die räumliche Entfernung wirkt sich auf die Stärke der Wechselwirkung aus. Entsprechend wird magnetisches Tunneln in stark mit Fe dotiertem Li_3N nicht beobachtet, in $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ könnte ein Zwischenstadium vorliegen und in schwach mit Fe dotiertem Li_3N ist dieses stark ausgeprägt.

Rechts in Abbildung 3.28 ist zu erkennen, dass es sich in Übereinstimmung mit der Theorie um ein System mit Easy-Axis-Verhalten handelt. Senkrecht zur Molekülachse (das heißt $H \perp c$) wird linearer Anstieg der Magnetisierung mit der Magnetfeldstärke und keine Hysterese beobachtet.

Abbildung 3.29 zeigt links die Auftragung des Koerzitivfeldes gegen die Temperatur mit Fehlerbalken für $H \perp c$. Das Koerzitivfeld nimmt mit steigender Temperatur ab und verschwindet oberhalb von $T = 15 \text{ K}$. Zu hohen Temperaturen hin nimmt auch der Fehler graduell ab.

In Abbildung 3.29 ist rechts die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität in einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ zwischen $T = 2 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ abgebildet. In schwarz

ist $H \perp c$, in rot gestrichelt $H \parallel c$ dargestellt. Bei beiden Messungen handelt es sich um FC-Messungen, die zugehörige ZFC-Messung ist für $H \perp c$ gepunktet eingezeichnet. Das Inset zeigt die inverse magnetische Suszeptibilität für $H \perp c$ (FC) und in blau den zugehörigen Curie-Weiss-Fit.

Sofort sichtbar ist die für alle Temperaturen stark ausgeprägte magnetische Anisotropie. Für $H \perp c$ wird deutlich unterschiedliches Verhalten in FC- und ZFC-Messungen unterhalb einer Temperatur von $T = 12$ K sichtbar. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass sich die stabilen magnetischen Momente nur langsam im Magnetfeld ausrichten und der FC-Wert daher erst nach einiger Zeit erreicht wird.

Für $H \perp c$ stellt sich oberhalb von $T \sim 150$ K Curie-Weiss-Verhalten ein. Die Ergebnisse des Curie-Weiss-Fits hängen stark vom Messbereich ab. Es ergibt sich eine ferromagnetische Weiss-Temperatur von $\Theta_W = 73$ K und ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 7,1 \pm 0,4 \mu_B/\text{Fe}$. Dieser Wert ist im Vergleich zum Spin-Only-Value von $3,87 \mu_B/\text{Fe}$ stark erhöht. Für $H \parallel c$ wurde ein Curie-Weiss-Fit im Bereich zwischen 100 K und 200 K durchgeführt, weil außerhalb dieses Bereichs kein Curie-Weiss-Verhalten beobachtet werden konnte. Allerdings weist die hohe Weiss-Temperatur von $\Theta_W = -144$ K darauf hin, dass auch in diesem Bereich die Bedingungen für Curie-Weiss-Verhalten nicht gut erfüllt sind (siehe Kapitel 1.1). Mit $\mu_{\text{eff}} = 5,2 \mu_B/\text{Fe}$ nimmt das effektive magnetische Moment einen wesentlich höheren Wert an, als von der Theorie vorher gesagt wurde.

Der Vergleich mit $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ zeigt deutliche Gemeinsamkeiten der magnetischen Eigenschaften: $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ löst $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ als das Material mit dem höchsten gemessenen Koerzitivfeld ab und weist neben ungequenchten orbitalen Momenten eine sehr hohe magnetische Anisotropie auf. Insbesondere da die Kristallstrukturen sehr verschieden sind, ist dadurch belegt, dass das strukturelle Motiv der N-Fe-N-Hantel für diese Eigenschaften ausreichend ist. Das höhere Koerzitivfeld und effektive magnetische Moment im Vergleich zu $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ lassen sich in einem einfachen Bild verstehen. Sie beruhen in erster Linie auf Einzelionenanisotropie (siehe Kapitel 1.1) und daher erscheint es sinnvoll, dass der mangelnde magnetische Austausch aufgrund des Fehlens der Kette in $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ die magnetischen Eigenschaften stabilisiert.

Abschließend soll noch einmal betont werden, dass $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$, soweit bekannt, mit $\mu_0 H_C = 14$ T das höchste je gemessene Koerzitivfeld und magnetische Momente von bis zu $\mu_{\text{eff}} = 7,1 \mu_B/\text{Fe}$ mit orbitalem Anteil aufweist. Diese besondere Eigenschaft wird durch Einzelionenanisotropie verursacht und kann auf das strukturelle Motiv von Fe in linearer Koordination mit N zurück geführt werden.

3.5. $K_xNi_yO_z$

Im Folgenden wird eine weitere Klasse von Verbindungen analysiert werden: $K_xNi_yO_z$. Zunächst wird dabei auf K_2NiO_2 eingegangen, das, wie die bisherigen Verbindungen, ein $3d$ -Übergangsmetall (hier Ni) in linearer Koordination aufweist. Anschließend wird die Verbin-

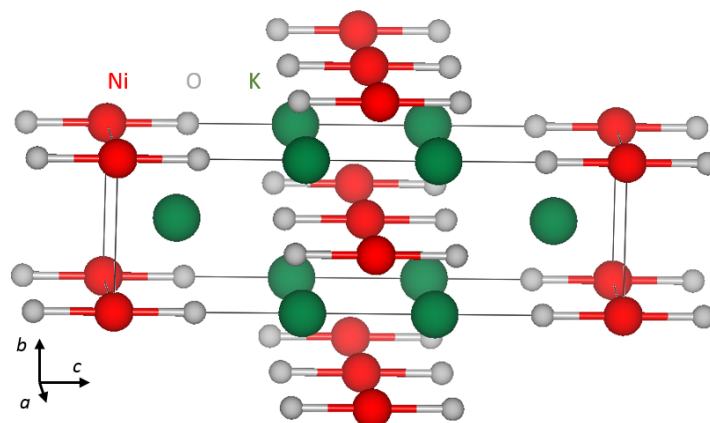


Abbildung 3.30.: Darstellung der Kristallstruktur von K_2NiO_2 mit Einheitszelle (schwarz) [44].

dung $\text{K}_4\text{Ni}_3\text{O}_6$ behandelt, die als Nebenprodukt entstanden ist. Andere $\text{K}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ -Verbindungen sind K_3NiO_2 , welches ebenfalls Ni in linearer Koordination aufweist, und $\text{K}_3\text{Ni}_2\text{O}_4$. Auch diese Verbindungen wurden hergestellt, konnten aber nicht zweifelsfrei isoliert und identifiziert werden.

3.5.1. K_2NiO_2

Im Unterschied zu den bisher behandelten Verbindungen weist K_2NiO_2 die Besonderheit auf, dass das $3d$ -Übergangsmetall nicht in linearer Koordination mit N, sondern mit O auftritt. Basieren die stabilen magnetischen Eigenschaften und ungequenchten orbitalen Momente ausschließlich auf dem Motiv der linearen Koordination, sollten sie bei Ersetzung von N durch O erhalten bleiben. Ziel der Arbeiten an K_2NiO_2 war es, zu prüfen, ob dies der Fall ist.

Zum ersten Mal veröffentlicht wurden Untersuchungen zu K_2NiO_2 im Jahr 1973 von H. Riek und R. Hoppe [44]. K_2NiO_2 kristallisiert in der tetragonalen Struktur $I4/mmm$ mit Gitterparametern $a = b = 3,95 \text{ \AA}$ und $c = 12,8 \text{ \AA}$. Die Struktur ist in Abbildung 3.30 dargestellt. Es treten keine $\cdots\text{O}-\text{Ni}-\text{O}\cdots$ -Ketten sondern lediglich Hanteln auf, die über K zu $\cdots\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{K}-\text{K}-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}\cdots$ verknüpft werden. K_2NiO_2 bildet rotviolett/grüne dichroitische Kristalle in Form von Plättchen, die sehr luftempfindlich sind. In dieser Veröffentlichung wurden auch erste Magnetisierungsdaten tabellarisch dargestellt, die Einkristalle waren für ausführliche Messungen zu klein.

Im Jahr 2002 führten A. Möller *et al.* diese an Pulver durch [87]. Aus einem Curie-Weiss-Fit wurden eine Weiss-Temperatur von $\Theta_W = -26 \text{ K}$ und ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3,3 \mu_B/\text{Ni}$ bestimmt, das im Vergleich zum Spin-Only-Value von $2,83 \mu_B/\text{Ni}$ (Ni^{2+} ; $[\text{Ar}]3d^8$) etwas erhöht ist. Theoretische Beschreibungen der Verbindung lieferten im Jahr 1988 M. A. Hitchman *et al.* [88]. Dort wird noch einmal der zunächst aus einfachen Überlegungen der Ladungsneutralität abgeleitete Oxidationszustand des Ni von +2 abgeleitet. Des Weiteren wird die Elektronenkonfiguration als $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})^4(d_{xz}, d_{yz})^3d_{z^2}^1$ angegeben. Analog zu $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ liegt Aufspaltung in ein Majoritäts- und ein Minoritätsband vor. Anders als bei diesem ist das

d_{2-} -Orbital jedoch das energetisch ungünstigste. Infolgedessen sollte sich in K_2NiO_2 ein Easy-Plane-System ausbilden.

Da die bis dahin vorliegenden experimentellen Daten keine Aussagen über die magnetische Anisotropie des Materials lieferten, wurde versucht Einkristalle herzustellen. Orientiert wurde sich dabei an den Versuchen von H. Riek und R. Hoppe [44]. Beschrieben ist der Vorgang in Kapitel 2.1.3. Es entstand ein hellgrünes Pulver, das im Inset von Abbildung 3.31 gezeigt ist. Die Bildung von Einkristallen konnte nicht reproduziert werden. Die Phase wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. Darin konnte NiO als Fremdphase nachgewiesen werden.

Weitere theoretische Betrachtungen wurden parallel zu dieser Arbeit von L. Brunner im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt [89]. Dort wurden Bandstrukturrechnungen zu $Li_{3-x}Fe_xN$ und K_2NiO_2 erarbeitet und verglichen. Im Gegensatz zu $Li_{3-x}Fe_xN$ ergab sich in K_2NiO_2 keine Aufspaltung der Energieniveaus zwischen $M \parallel c$ und $M \perp c$. Erwartet wird demnach eine kleine magnetische Anisotropie. Die Rechnungen zur Zustandsdichte weisen außerdem darauf hin, dass das orbitale Moment gequencht ist. Auch diese unterscheidet sich in beiden Richtungen kaum. Weiterhin wird gefolgert, dass es sich um ein Easy-Plane-System handelt. Ni hat hier dieselbe Elektronenkonfiguration wie Co in Li_3N ($[Ar]3d^8$), welches ebenfalls schwache magnetische Anisotropie mit Easy-Plane-Verhalten zeigt (siehe Kapitel 3.1.3). Es wird abgeleitet, dass die Kopplung innerhalb der ab -Ebene deutlich stärker ist wie entlang der c -Achse (und damit der O-Ni-O-Achse). Dies entspricht auch den Abständen der Ni-Atome, die entlang der a -Achse $4,0 \text{ \AA}$ und entlang der c -Achse $12,9 \text{ \AA}$ betragen [44]. Innerhalb der ab -Ebene bildet sich antiferromagnetische Ordnung aus; entlang der c -Achse ferromagnetische, sodass ein quasi-2D-antiferromagnetisches System entsteht.

In den magnetischen Messungen wurde ein signifikanter ferromagnetischer Untergrund beobachtet und entsprechend Kapitel 2.3.1 abgezogen. In Abbildung 3.31 ist links die magnetfeldabhängige Magnetisierung in einem magnetischen Feld von $\mu_0H = \pm 7 \text{ T}$ bei einer Temperatur von $T = 2 \text{ K}$ (schwarz) und $T = 300 \text{ K}$ (rot) gezeigt. Man erkennt weder Hysterese noch andere Anzeichen für magnetische Ordnung und auch die Absolutwerte sind klein. Allerdings wird bis zu den höchsten gemessenen magnetischen Feldern keine Sättigung erreicht.

Dargestellt in Abbildung 3.31 rechts ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zwischen $T = 2 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ in einem magnetischen Feld von $\mu_0H = 7 \text{ T}$ (rot) und $\mu_0H = 0,1 \text{ T}$ (schwarz). Die Messungen stimmen bis zu tiefen Temperaturen gut mit den Messungen aus Referenz [87] überein. Dort fehlt jedoch das für $\mu_0H = 7 \text{ T}$ (rot) beobachtete Maximum, was damit begründet werden kann, dass in Referenz [87] in einem magnetischen Feld von $\mu_0H = 1 \text{ T}$ gemessen wurde. Auch in den hiesigen Messungen verschwindet das Maximum für $\mu_0H = 0,1 \text{ T}$ (schwarz). Bei niedrigen Magnetfeldstärken wird es von einem Curie-Tail überlagert. Das Maximum liegt bei $T = 27 \text{ K}$ und kann mit der nach Referenz [89] erwarteten antiferromagnetischen Ordnung begründet werden. Entsprechend ergibt ein Curie-Weiss-Fit eine Weiss-Temperatur von $\Theta_W = -88,2 \text{ K}$, in guter Übereinstimmung mit dem nach Referenz [89] erwarteten Wert von $\Theta_W = -82 \text{ K}$. Experimentell ergibt sich für das effektive magnetische Mo-

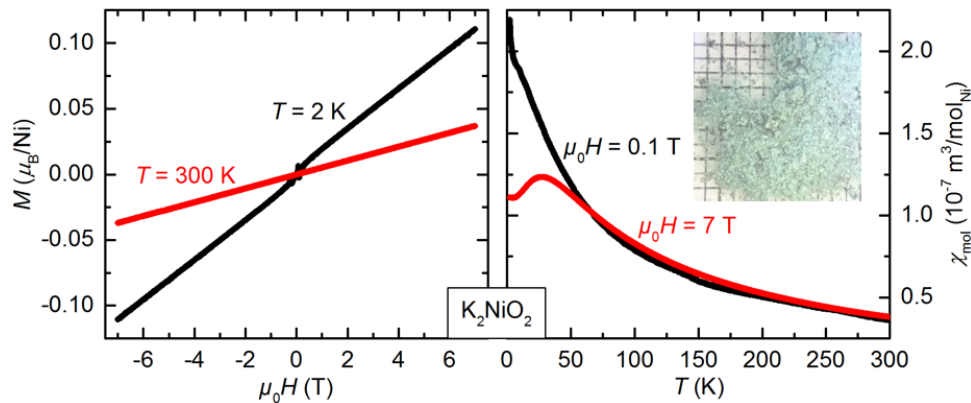


Abbildung 3.31.: Magnetfeld- (links) und Temperaturabhängigkeit (rechts) der Magnetisierung und der magnetischen Suszeptibilität von K_2NiO_2 -Pulver. Das Inset zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Pulvers auf Millimeterpapier.

ment ein Wert von $\mu_{\text{eff}} = 3,15 \mu_B/\text{Ni}$, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem aus Referenz [89] erwarteten Wert von $\mu_{\text{eff}} = 3 \mu_B/\text{Ni}$. Dieser Wert ist gegenüber dem Spin-Only-Value von $2,83 \mu_B/\text{Ni}$ leicht erhöht und weist auf die Existenz ungequenchter orbitaler Momente hin. Zwei andere Verbindungen, in denen ein $3d$ -Übergangsmetall in linearer Koordination mit einem anderen Element wie N auftritt, wurden in Kapitel 1.2 vorgestellt: In $\text{Co}(\text{sIMes})_2\text{Cl}$ (sIMes: 1,3-dimesitylimidazolin-2-ylidene) [29] und $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$ (Me = Methyl und Naph = Naphtylgruppe) [30] tritt Co in linearer Koordination mit C auf und nimmt jeweils den Oxidationszustand +1 und +2 an. In beiden Verbindungen zeigt es magnetische Anisotropie und ungequenchte orbitale Momente.

Abschließend soll festgehalten werden, dass $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ und K_2NiO_2 trotz gleichem strukturellen Motiv stark unterschiedliche magnetische Eigenschaften zeigen. Angebrachter erscheint jedoch der Vergleich zu $\text{Li}_{2,64}\text{Co}_{0,36}\text{N}$, da dieses dieselbe Elektronenkonfiguration aufweist. Auch dort wird schwache magnetische Anisotropie mit Easy-Plane-Verhalten beobachtet und die orbitalen Momente sind vollständig gequencht ($\mu_{\text{eff}} = 2,5 \mu_B/\text{Co}$ für $H \parallel c$ und für $H \perp c$ ist $\mu_{\text{eff}} = 2,7 \mu_B/\text{Co}$ [5]; der Spin-Only-Value beträgt $2,83 \mu_B/\text{Co}$). Neu im Vergleich zu den bisher betrachteten Systemen ist die Ausbildung einer antiferromagnetischen Ordnung, die dadurch verursacht sein könnte, dass es das bisher einzige System ist, in dem das $3d$ -Übergangsmetall entlang der Kette weiter vom nächsten $3d$ -Übergangsmetall entfernt ist wie senkrecht dazu.

3.5.2. $\text{K}_4\text{Ni}_3\text{O}_6$

$\text{K}_4\text{Ni}_3\text{O}_6$ entstand als Nebenphase bei dem Versuch, K_2NiO_2 -Einkristalle herzustellen. Nach Referenz [90] kristallisiert die Verbindung in monokliner Raumgruppe $C2/m$ mit Gitterparametern $a = 8,99 \text{ \AA}$, $b = 6,1 \text{ \AA}$ und $c = 7,79 \text{ \AA}$ mit $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 91,7^\circ$. Gezeigt ist die Struktur in Abbildung 3.32. Ni ist planar von vier O umgeben. Die NiO_4 -Einheiten sind kantenverknüpft, sodass quasi 1D-Ketten mit zwei Ni-Lagen entstehen. Ni nimmt jeweils den Oxi-

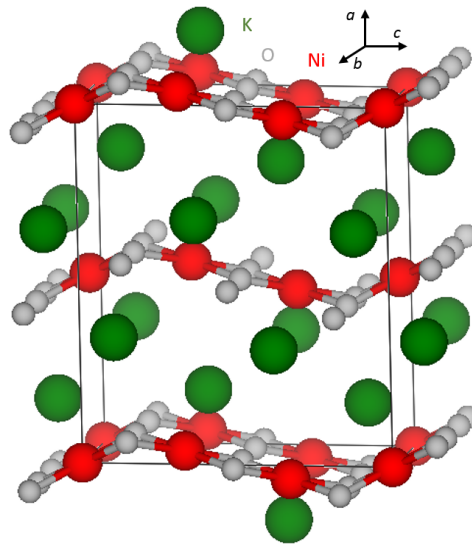


Abbildung 3.32.: Darstellung der Kristallstruktur von $K_4Ni_3O_6$ [90]. Die Einheitszelle ist in schwarz gezeigt.

dationszustand +2 und +3 an. Auch in dieser Verbindung sind Ketten aus Ni und O vorhanden, wenn auch nicht in linearer Koordination. Die Ebenen aus Ni und O sind durch K getrennt, das in der ab -Ebene senkrecht zu den Ketten ein verzerrt hexagonales Gitter ausbildet.

Die prinzipielle Methodik zur Darstellung der Verbindung ist in Kapitel 2.1.3 beschrieben. Verwendet wurden K_2O und NiO im molaren Verhältnis 2:1. Als Temperaturprofil wurde zunächst mit 150 K/h auf 750 °C aufgeheizt und für 2 h getempert, bevor mit 2,4 K/h auf 200 °C abgekühlt und nach einem weiteren Tempern von 5 h der Ofen ausgestellt wurde.

Entstanden sind teils mehrere Millimeter lange Stäbchen von schwarzer Farbe (siehe Inset in Abbildung 3.33). Die Phasenidentifikation erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Weiterhin wurde von M. Vöst vom Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg Einkristalldiffraktometrie an den hier erstellten Proben durchgeführt und damit sowohl die Phase verifiziert, als auch die Ausrichtung der kristallografischen c -Achse parallel zur Stäbchenachse.

Die Magnetisierung der Probe in Abhängigkeit von einem magnetischen Feld von bis zu $\mu_0 H = 7 T$ für $H \perp c$ (durchgezogene Linie) und $H \parallel c$ (gestrichelte Linie) bei einer Temperatur von $T = 2 K$ ist in Abbildung 3.33 links gezeigt. Sofort sichtbar ist eine deutlich ausgeprägte magnetische Anisotropie. Bedenkt man, dass für $H \perp c$ prinzipiell noch der Demagnetisierungseffekt (siehe Kapitel 1.1) berücksichtigt werden muss, ist die intrinsische magnetische Anisotropie noch etwas größer. In Abbildung 3.34 rechts ist erkennbar, dass das System bei $T = 130 K$ von Easy-Plane bei niedrigen Temperaturen zu Easy-Axis bei hohen Temperaturen wechselt, wobei die Ebene durch Ni und die es umgebenden O definiert ist.

Für beide Richtungen ist eine Reihe von metamagnetischen Übergängen erkennbar, die sich durch antiferromagnetische Ordnung mit Spin-Flop erklären lassen: Die magnetischen Mo-

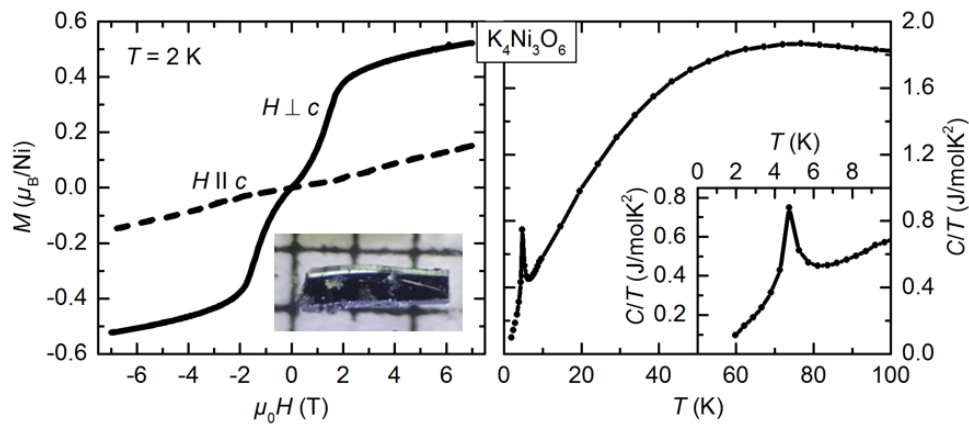


Abbildung 3.33.: Links: Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung von $K_4Ni_3O_6$. Das Inset zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines $K_4Ni_3O_6$ -Einkristalls auf Millimeterpapier. Rechts: Messung der spezifischen Wärmekapazität von $K_4Ni_3O_6$ in Abhängigkeit der Temperatur. Im Inset ist der Tieftemperaturbereich vergrößert dargestellt.

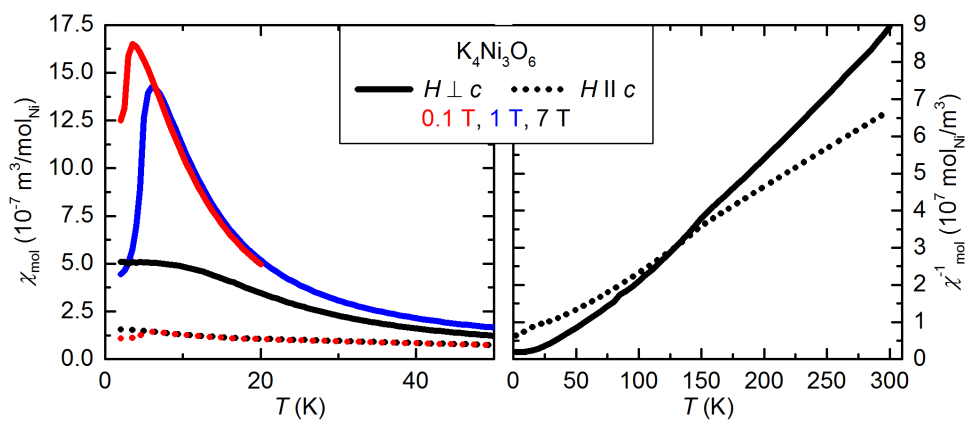


Abbildung 3.34.: Magnetische Suszeptibilität (links) und inverse magnetische Suszeptibilität (rechts) von $K_4Ni_3O_6$ aufgetragen gegen die Temperatur.

mente ordnen in der ab -Ebene ($H \perp c$). Unterhalb eines kritischen magnetischen Feldes bleibt das System unverändert. Sobald dieses erreicht ist, ändert sich plötzlich die Konfiguration. Die magnetischen Momente zeigen in die gleiche Richtung, allerdings bleibt ein Winkel zwischen den magnetischen Momenten der beiden Untergitter der ursprünglich antiferromagnetischen Ordnung. Dieser nimmt mit steigendem magnetischen Feld ab, bis Sättigung erreicht ist. Letztere liegt außerhalb des Messbereichs.

In der anderen Richtung ($H \parallel c$) können alle magnetischen Momente senkrecht zur magnetischen Ordnung im Magnetfeld langsam, beide Untergitter jedoch gleichmäßig, ausgerichtet werden. Dies führt zu dem beobachteten nahezu linearen Anstieg der Magnetisierung mit steigender Magnetfeldstärke. Eine grobe Abschätzung (analog Kapitel 1.1) ergibt ein Anisotropiefeld von $\mu_0 H_{\text{Ani}} \approx 16$ T und eine MAE von etwa 0,2 meV.

Erste temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden in Referenz [90] veröffentlicht. Diese Messungen wurden an Pulver durchgeführt, während hier Einkristalle zur Verfügung standen. Die hier durchgeführten Messungen sind in Abbildung 3.34 gezeigt. Gemessen wurden beide Richtungen in verschiedenen magnetischen Feldern zwischen $\mu_0 H = 0,1$ T und 1 T in Schritten von 0,1 T und zwischen $\mu_0 H = 1$ T und 7 T in 1 T-Schritten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine Auswahl gezeigt. In $\mu_0 H = 0,1$ T und $\mu_0 H = 7$ T wurde bis $T = 300$ K gemessen. Einzelne Messungen wurden in FC und ZFC durchgeführt, doch es konnten keine Unterschiede im Kurvenverlauf festgestellt werden.

Auch in der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ist die stark ausgeprägte magnetische Anisotropie durch den Vergleich von $H \perp c$ und $H \parallel c$ direkt sichtbar. In einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 0,1$ T (rot) kann bei einer Temperatur von $T = 5,8$ K ein Maximum, typisch für antiferromagnetische Ordnung, beobachtet werden. Wie für diese zu erwarten, verschiebt sich das Maximum in steigendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen, wie der Messung in $\mu_0 H = 1$ T (blau) entnommen werden kann. Oberhalb von $\mu_0 H = 1$ T verschwindet das Maximum (siehe $\mu_0 H = 7$ T, schwarz). Die inverse magnetische Suszeptibilität ändert bei $T = 148$ K (beide Richtungen) die Steigung und zeigt darüber ausgeprägtes Curie-Weiss-Verhalten (siehe Abbildung 3.34 rechts). Für $H \perp c$ ergibt sich ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,75 \mu_B/\text{Ni}$ und eine Weiss-Temperatur von $\Theta_W = +14$ K und für $H \parallel c$ beträgt das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 1,67 \mu_B/\text{Ni}$ und die Weiss-Temperatur $\Theta_W = -13$ K. Diese Weiss-Temperaturen deuten auf ferromagnetische Ordnung zwischen den Ketten ($H \perp c$) und antiferromagnetische Ordnung entlang der Ketten ($H \parallel c$) hin. Dafür sprechen auch die höheren Absolutwerte, die sich für $H \perp c$ ausbilden. Das im Vergleich zum Spin-Only-Value ($2,83 \mu_B/\text{Ni}$ für Ni^{2+} und $3,87 \mu_B/\text{Ni}$ für Ni^{3+}) erniedrigte effektive magnetische Moment ist ebenso erklärbar. Die Position des Maximums stimmt gut mit den Pulverdaten aus Referenz [90] überein. Die Weiss-Temperatur von $\Theta_W = 29,5$ K aus Referenz [90] ist dagegen mehr als doppelt so hoch und auch das effektive magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 0,98 \mu_B/\text{Ni}$ deutlich kleiner [90].

Abbildung 3.33 zeigt rechts die spezifische Wärmekapazität gemessen ohne angelegtes Magnetfeld im Bereich bis $T = 100$ K. Die λ -artige Anomalie bei $T = 4,9$ K, die mit dem Phasenübergang assoziiert wird, ist im Inset vergrößert dargestellt. Ein Versuch, den Sommerfeldko-

effizienten zu bestimmen, ergab Werte von $\gamma = 21 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$. Mit einem Multimeter wurden an drei verschiedenen Proben in der Glovebox ein spezifischer elektrischer Widerstand von $\rho \approx 1,4 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ gemessen.

Insgesamt ergibt sich ähnlich wie in K_2NiO_2 eine antiferromagnetische Ordnung. Die quasi-1D-Ketten aus NiO_4 -Einheiten zeigen eine stark ausgeprägte magnetische Anisotropie, aber keine ungequenchten orbitalen Momente.

3.6. $\text{RbNa}_2\text{NiO}_2$ und $\text{Li}_5\text{Br}_2\text{N}$

Neben den bisher beschriebenen Verbindungen wurden außerdem Versuche unternommen, $\text{RbNa}_2\text{NiO}_2$ und $\text{Li}_5\text{Br}_2\text{N}$ herzustellen.

Nach W. Burow *et al.* [46] ist $\text{RbNa}_2\text{NiO}_2$ strukturell eng verwandt mit K_2NiO_2 und kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $4/mmm$ mit Gitterparametern $a = b = 4,6 \text{ \AA}$ und $c = 9,7 \text{ \AA}$. In $\text{RbNa}_2\text{NiO}_2$ bilden sich $\cdots\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{Na}-\text{O}\cdots$ -Ketten aus und Ni ist fest in die Struktur integriert.

Erste Versuche, die Verbindung herzustellen, beinhalteten die Einwaage von Na_2CO_3 , Rb_2CO_3 und Ni im molaren Verhältnis 2 : 2 : 1 in einem Korund-Tiegel. Dieser wurde abgedeckt und für 1 h bei 1000°C getempert, bevor mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das Ergebnis war ein stark hygroskopisches weißes Gemisch mit nicht näher identifiziertem schwarzem Pulver.

Da die Verbindung stark luftempfindlich ist, wurde eine zweite Versuchsreihe unter Luftabschluss durchgeführt. Analog zu den Beschreibungen in Kapitel 2.1.3 wurden elementares Na und Rb mit NiO im molaren Verhältnis 8 : 2 : 3 in einem Nickelbömbchen eingeschweisst. Das Verhältnis wurde gewählt, weil bei 8 : 2 das Na-Rb-Eutektikum liegt. Die Proben wurden bei 600°C für 7 d getempert. Es konnten weiße Kristalle synthetisiert werden, die von einer feuchten Schicht überzogen waren. Für die Messung des Pulverdiffraktogrammes wurde diese Schicht entfernt und in der Folge konnten ausschließlich elementares Na und Ni nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang entwickelte sich auch ein metallischer Glanz. Die Proben sind zu stark luftempfindlich, um in der Atmosphäre der Glovebox stabil zu sein.

Daneben wurden Versuche unternommen $\text{Li}_5\text{Br}_2\text{N}$ herzustellen. Dessen Struktur wurde erstmals im Jahr 1995 von R. Marx *et al.* veröffentlicht [35]. $\text{Li}_5\text{Br}_2\text{N}$ kristallisiert in orthorhombischer Raumgruppe I/mmm mit Gitterparametern $a = 6,04 \text{ \AA}$, $b = 11,8 \text{ \AA}$ und $c = 3,9 \text{ \AA}$. Es bilden sich $\cdots\text{N}-\text{Li}-\text{N}\cdots$ -Ketten aus, die analog zu Li_3N mit Fe dotiert werden sollten. N und Br sind in hexagonal dichtester Kugelpackung in Ebenen angeordnet.

Die Versuche wurden analog zu Li_3N durchgeführt, wobei Li_3N , LiBr und teilweise auch Fe in verschiedenen Stöchiometrien wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben in Nb-Tiegeln eingewogen wurden. Diese wurden für 1 h bei 600°C getempert und anschließend mit 5 K/h auf 250°C abgekühlt. Zuletzt wurde zentrifugiert. Es bildeten sich rotviolette Stäbchen, bei denen es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um LiCaN handelt. Ca gelangte als Verunreinigung in den Tiegel.

Weiterhin konnten verschiedene Verbindungen des Typs $\text{Li}_x\text{Br}_y\text{N}$ mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden, doch $\text{Li}_5\text{Br}_2\text{N}$ war nicht darunter.

3.7. Gegenüberstellung der Systeme

Zuletzt werden in diesem Kapitel die betrachteten Systeme verglichen. Vorgegangen wird dabei anhand der Elektronenkonfiguration des $3d$ -Übergangsmetalls. In Tabelle 3.5, die analog zu Kapitel 3 gegliedert ist, sind die Ergebnisse zusammengefasst. Ergänzend sind $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ und ein kommerziell erhältlicher Hartmagnet ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) angegeben. Zur Charakterisierung der magnetischen Anisotropie wurden das Koerzitivfeld $\mu_0 H_C$, das effektive magnetische Moment μ_{eff} und ob das System Easy-Axis- oder Easy-Plane-Verhalten aufweist, verwendet. Für die bessere Vergleichbarkeit der Verbindungen sind außerdem die Elektronenkonfiguration und die Ausrichtung des äußeren Magnetfeldes angegeben. Letztere nicht nur relativ zur jeweiligen kristallografischen c -Achse, sondern auch zur N - T - N -Achse, A . Ergänzend aufgeführt sind außerdem der T - N -Abstand, der Spin-Only-Value des effektiven magnetischen Moments und das Kapitel, in dem die Verbindung behandelt wurde.

Zunächst wird die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^6$ behandelt. Diese wird in $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (Kapitel 3.1.2) und $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ (Kapitel 3.2.1) von Mn angenommen. Von $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ wurden zwei Proben mit $x=0,62$ und $x=0,88$ betrachtet. $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ weist eine hexagonale Kristallstruktur auf [13], die von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ ist tetragonal [37]. Im Gegensatz zu $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ weist $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2 \cdots \text{N}-\text{Mn}-\text{N} \cdots$ -Ketten entlang zweier zueinander senkrechter Richtungen auf. Der $\text{N}-\text{Mn}-\text{N}$ -Winkel beträgt $177,4^\circ$ [69].

Keine der drei betrachteten $[\text{Ar}]3d^6$ -Proben zeigt ein signifikantes Koerzitivfeld (siehe Abbildung 3.5 rechts und Abbildung 3.12 rechts). Für $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ist dies zusammen mit dem beobachteten Easy-Plane-Verhalten in Übereinstimmung mit der Theorie [5]. Insgesamt ergibt sich für die Magnetisierung in allen diesen Proben ein ähnliches Bild: Die Magnetisierung steigt mit dem angelegten magnetischen Feld und weist kleine Absolutwerte auf. Diese betragen $M(\mu_0 H = 7 \text{ T}) = 0,3 \mu_B/\text{Mn}$, $0,05 \mu_B/\text{Mn}$ und $0,03 \mu_B/\text{Mn}$ jeweils für $\text{Li}_{2,38}\text{Mn}_{0,62}\text{N}$, $\text{Li}_{2,12}\text{Mn}_{0,88}\text{N}$ und $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ (auf Grund der schwachen magnetischen Anisotropie ist nur eine Richtung angegeben).

Aufgrund dieser Gemeinsamkeiten und gleicher Elektronenkonfiguration würde man auch in der magnetischen Suszeptibilität ein ähnliches Verhalten erwarten. Dieses unterscheidet sich in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ jedoch stark von allen anderen betrachteten Verbindungen. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die Vollbesetzung der $\cdots \text{N}-\text{Mn}-\text{N} \cdots$ -Ketten in Verbindung mit der Elektronenkonfiguration sein. Dadurch kann 1D magnetische Wechselwirkung auftreten, die in den anderen untersuchten Verbindungen unterdrückt ist. $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ weist zwar ebenfalls Vollbesetzung auf, allerdings mit Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^8$. In $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ dagegen stimmt die Elektronenkonfiguration zwar mit $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ überein, aber selbst bei der höchsten erreichten Dotierung von $x=0,88$ ist durchschnittlich etwa einer von zehn Plätzen mit Li besetzt und die Kette unterbrochen.

Der Spin-Only-Value für ein $[\text{Ar}]3d^6$ -System beträgt $4,9 \mu_B/T$. In $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ konnte kein Curie-Weiss-Verhalten beobachtet werden und das effektive magnetische Moment wurde daher nicht bestimmt (siehe Abbildung 3.13). In $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ wird der Spin-Only-Value für keine Richtung und keine Dotierung erreicht (siehe Tabelle 3.2; außerdem [5]). In $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ konnte ein Übergang von halbleitend zu leitend zwischen $x = 0,62$ und $x = 0,88$ nachgewiesen werden (siehe Abbildung 3.8). Durch Delokalisierung von Elektronen lassen sich sowohl die kleinen Absolutwerte in der Magnetisierung als auch in den effektiven magnetischen Momenten erklären. Messungen derselben sind in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ nicht gelungen, doch deuten die magnetischen Eigenschaften stark daraufhin, dass auch hier elektrische Leitfähigkeit vorliegt. In $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) wurde das Eintreten der Delokalisierung bei hohem T -Gehalt mit der zunehmenden Annäherung an Vollbesetzung theoretisch vorhergesagt [66], die in $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ ebenfalls gegeben ist.

Die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^7$ findet sich in $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ (Kapitel 1.2) und wurde in dieser Arbeit in den Systemen $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ (Kapitel 3.2.2) und $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ (Kapitel 3.4) untersucht. Während $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ und $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ eine ähnliche Kristallstruktur aufweisen [13, 37], die jeweils identisch mit den Strukturen der soeben beschriebenen Verbindungen $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ und $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ sind, weist $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ eine völlig andere Kristallstruktur auf. Gemein haben alle drei Verbindungen lediglich das Motiv von linearen N-Fe-N-Einheiten.

Aus diesem Grund zeigen trotz der stark unterschiedlichen Kristallstrukturen alle drei $[\text{Ar}]3d^7$ -Systeme sehr ähnliche magnetische Eigenschaften. Die magnetische Suszeptibilität fällt in allen drei Fällen monoton mit der Temperatur und zeigt Curie-Weiss-Verhalten (siehe Referenz [5], Abbildung 3.15 und Abbildung 3.29). Im Gegensatz zu den $[\text{Ar}]3d^6$ - und $[\text{Ar}]3d^8$ -Systemen wird eine Aufspaltung von FC- und ZFC-Messungen bei kleinen Temperaturen beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass in den $[\text{Ar}]3d^7$ -Systemen magnetische Anisotropie nicht durch ferromagnetische Wechselwirkung, sondern durch einen langsamen Übergang in einen quasi-statischen Zustand mit hohen Relaxationszeiten (Vergleich $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ [4]) hervorgerufen wird. Daher passen sich die magnetischen Momente dem angelegten äußeren Magnetfeld nur nach und nach an, was zu den beobachteten kleineren Werten in einer ZFC- gegenüber der FC-Messung führt. Dafür spricht auch der sowohl in $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ als auch in schwach mit Fe dotiertem Li_3N beobachtete Abfall der Magnetisierung bei $\mu_0 H = 0$ T.

Für diese Systeme ist der Spin-Only-Value $3,9 \mu_B/\text{Fe}$ und wird für $H \parallel A$ mit $\mu_{\text{eff}} = 6,5 \mu_B/\text{Fe}$ ($\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$), $5,4 \mu_B/\text{Fe}$ ($\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$) und $7,1 \mu_B/\text{Fe}$ ($(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$) in allen betrachteten $[\text{Ar}]3d^7$ -Systemen deutlich übertroffen. Große orbitale Beiträge zum magnetischen Moment sind also vorhanden. Auch zeigen alle drei Verbindungen stark ausgeprägtes Easy-Axis-Verhalten mit einem sehr hohen Koerzitivfeld, das für $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ [5] und $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ Werte von $\mu_0 H_C = 11,6$ T [12] und $\mu_0 H_C = 14,0$ T (Abbildung 3.28) annimmt und theoretisch erklärbar ist. Für $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ liegen keine theoretischen Betrachtungen vor. $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ und $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ zeigen, so weit bekannt, die höchsten Koerzitivfelder, die je gemessen wurden. Mit $\mu_0 H_C = 7$ T ist das Koerzitivfeld in $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ etwas kleiner (Abbildung 3.16).

Auch das effektive magnetische Moment ist etwas kleiner wie die effektiven magnetischen Momente von $\mu_{\text{eff}} = 6,5 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ ($\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$, [5]) und $\mu_{\text{eff}} = 7,1 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ ($(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$) in dieser Richtung und nimmt Werte von $\mu_{\text{eff}} = 5,4 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ für die Messung parallel zur N-Fe-N-Molekülachse an. Beides kann darauf zurückgeführt werden, dass in $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ die N-Fe-N-Molekülachse anstelle von 180° nur $177,4^\circ$ [69] aufweist.

In Kapitel 1.2 wurden außerdem zwei weitere Systeme mit Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^7$ beschrieben: In beiden tritt Co^{2+} eingebettet in eine komplizierte Struktur und in linearer Koordination mit C auf. Im Falle von Referenz [28] handelt es sich um eine Amido-Komplex-Struktur; im Falle von Referenz [30] um die Verbindung $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$ (Me = Methyl und Naph = Naphtylgruppe). Beide zeigen ungequenchte orbitale Momente. Für die Amido-Komplex-Struktur konnte analog zu den soeben genannten Fe-Verbindungen gezeigt werden, dass ungequenchte orbitale Momente und die magnetische Anisotropie durch kleine Abweichungen von perfekter linearer Koordination abgeschwächt werden, aber erhalten bleiben. Allerdings wurde in dieser Verbindung keine Hysterese beobachtet [28]. Dies steht im Gegensatz zu der Verbindung $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$, in der ein Koerzitivfeld von $H_C = 0,018 \text{ T}$ festgestellt wurde. Trotz dieses kleinen Wertes bleibt die Analogie, insbesondere zu Fe-dotiertem Li_3N , bestehen, da sowohl in $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$, als auch in schwach mit Fe dotiertem Li_3N Sprünge in der Hysterese beobachtet werden, die auf magnetisches Tunneln zurückzuführen sind [30].

Als Systeme mit Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^8$ wurden in Kapitel 3.1.3 $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$, in Kapitel 3.3 $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ ($AE = \text{Sr}, \text{Ca}$) und in Kapitel 3.5.1 K_2NiO_2 betrachtet. Als Teil der Familie der dotierten Li_3N -Verbindungen kristallisiert $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ wie diese in hexagonaler Struktur [13], während die anderen beiden Verbindungen tetragonale Struktur aufweisen [44, 80]. K_2NiO_2 weist im Vergleich zu den anderen betrachteten Verbindungen außerdem die Besonderheit auf, dass in diesem Material keine N-T-N-Einheiten auftreten, sondern O-Ni-O-Achsen.

$\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ ($AE = \text{Sr}, \text{Ca}$) zeigen als einzige der hier betrachtete Verbindungen einen klaren Übergang in eine ferromagnetische Phase (siehe Abbildung 3.23 links). Diese besitzt die Curie-Temperaturen $T_C = 45 \text{ K}$ ($AE = \text{Sr}$) und $T_C = 77 \text{ K}$ ($AE = \text{Ca}$). Sie drückt sich unter anderem in einem deutlichen Anstieg der magnetischen Suszeptibilität hin zu niedrigen Temperaturen bei der Curie-Temperatur aus.

$\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ dagegen zeigt bei $T = 27 \text{ K}$ ($H \parallel c$) ein breites Maximum (siehe Abbildung 3.10). Bei diesem handelt es sich um eine Schottky-artige Anomalie. Diese verschwindet für $H \perp c$. Für K_2NiO_2 lagen lediglich Proben in Form von Pulver vor, doch auch dort ist das Maximum bei $T = 27 \text{ K}$ sichtbar (siehe Abbildung 3.31 rechts) und wurde auf Grund der theoretischen Überlegungen aus Referenz [89] mit dem Einsetzen antiferromagnetischer Ordnung erklärt. In $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ gibt es weder aus experimenteller noch aus theoretischer Sicht [5] Hinweise auf antiferromagnetische Ordnung. Während das Maximum in $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ für alle drei gemessenen magnetischen Felder von $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$, 1 T und 7 T sichtbar blieb, konnte es in K_2NiO_2 nur in $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ beobachtet werden und wird in $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ von einem Curie-Tail überlagert.

Der Grund hierfür könnte sein, dass dieser auf paramagnetische Verunreinigungen zurückgeführt wird. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, haben Einkristalle gegenüber Pulver eine stärkere Neigung, Fremdphasen zu unterdrücken, da der Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter in der Regel energetisch ungünstig ist. Dies könnte der Grund dafür sein, dass, der Curie-Tail in K_2NiO_2 -Pulver im Vergleich zum $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ -Einkristall stärker ausgeprägt ist.

Der Spin-Only-Value nimmt für diese Systeme den Wert $2,8 \mu_{\text{B}}/T$ an. Demnach ist das effektive magnetische Moment in allen betrachteten $[\text{Ar}]3d^8$ -Systemen leicht erhöht und weist orbitale Beiträge zum magnetischen Moment auf.

Auch die Magnetisierung zeigt in $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ und K_2NiO_2 ein sehr ähnliches Verhalten (siehe Abbildung 3.9 rechts und Abbildung 3.31 links). Die Magnetisierung steigt mit dem angelegten magnetischen Feld. Für $H \perp c$ sind die Absolutwerte bei $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ und $T = 2 \text{ K}$ von $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ mit $M = 0,90 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ deutlich größer, wie in der K_2NiO_2 -Probe ($M = 0,11 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$); für $H \parallel c$ werden in $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ Werte von $M = 0,11 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ gemessen. In dieser Richtung stimmt der Absolutwert der Magnetisierung also mit dem der K_2NiO_2 -Pulverprobe überein. Durch den Einfluss der Fe-Verunreinigungen ergeben sich Unterschiede im Verlauf der Feldabhängigkeit der Magnetisierung in dieser Richtung. In beiden Verbindungen konnte in Übereinstimmung mit der Theorie [5, 89] kein signifikantes Koerzitivfeld festgestellt werden. Dagegen nimmt es in $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ Werte zwischen $\mu_0 H_{\text{C}} = 0,1 \text{ T}$ und $0,4 \text{ T}$ an (Details siehe Tabelle 3.5 und Abbildung 3.23 rechts). Insgesamt unterscheidet sich die feldabhängige Magnetisierung in $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ relativ stark von der in $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ und K_2NiO_2 , da sie durch das Einsetzen der ferromagnetischen Ordnung bestimmt wird. Oberhalb von der Curie-Temperatur ist der Verlauf ähnlich zu dem an $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ gemessenen. Der Grund für das Auftreten der ferromagnetischen Ordnung in $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ im Vergleich zu deren Ausbleiben in $\text{Li}_{2,9904}\text{Co}_{0,0096}\text{N}$ könnte die Vollbesetzung der Co-Lage sein. In Referenz [89] wurde gezeigt, dass auch in K_2NiO_2 ferromagnetische Kopplung in Richtung der O-Ni-O-Achse ($H \parallel c$) auftritt, jedoch ist die anti-ferromagnetische Kopplung in der ab -Ebene stärker.

Im Unterschied, insbesondere zu den $[\text{Ar}]3d^7$ -Systemen, wechselt die Magnetisierung in der Verbindung $\text{LiCoSr}_2\text{N}_2$ bei $\mu_0 H_{\text{C}}$ plötzlich das Vorzeichen und nähert sich nicht graduell $M = 0$. Dies lässt sich damit erklären, dass die ferromagnetische Ordnung in $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, an eine bestimmte Richtung im Kristallgitter gekoppelt ist (siehe Abbildung 3.25). Ein plötzlicher Vorzeichenwechsel ändert nicht den Winkel zwischen den magnetischen Momenten und der kristallografischen c -Achse, wie es bei einer graduellen Annäherung an $M = 0$ der Fall wäre. Dies sollte auch in $\text{AE} = \text{Ca}$ der Fall sein, kann jedoch nicht beobachtet werden, da es sich um eine polykristalline Probe handelt, deren graduelle Annäherung an $M = 0$ auf Superposition der Kristallite zurückführbar ist.

Die magnetischen Eigenschaften der Verbindung $\text{Co}(\text{sIMes})_2\text{Cl}$ (sIMes: 1,3-dimesitylimidazolins-2-ylidene) wurden in Referenz [29] (siehe Kapitel 1.2) beschrieben. Sie unterscheidet sich strukturell stark von den bisherigen Verbindungen, beinhaltet aber ebenfalls Co^+ in linearer Koordination und Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^8$. Ähnlich zu $\text{Li}_{2,993}\text{Co}_{0,007}\text{N}$ konnte kein signifikantes Koerzitivfeld beobachtet werden, allerdings ist magnetische Anisotropie sichtbar und über das stark erhöhte effektive magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5,4 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ konnten ungequenchte

orbitale Momente nachgewiesen werden.

Keine der hier gemessenen Proben zeigte eine Sättigung des magnetischen Momentes bis $\mu_0 H = 7$ T. Die geringste Steigung bei diesem magnetischen Feld zeigten die $[\text{Ar}]3d^7$ -Systeme. Nur im $[\text{Ar}]3d^7$ -System $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ wird sie bis $\mu_0 H = 7$ T erreicht [12].

In den Systemen $\text{Li}_2\text{SrMn}_2\text{N}_2$, $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ und $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ kann das Ausbleiben der Sättigung auf die Existenz mehrerer zueinander senkrechter $\cdots \text{N} - T - \text{N} \cdots$ -Ketten zurückgeführt werden. In den $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ - ($x = 0,62, 0,81, 0,88$) und $\text{Li}_{2,993}\text{Co}_{0,007}\text{N}$ -Proben wird Sättigung parallel zu den $\cdots \text{N} - T - \text{N} \cdots$ -Ketten ($T = \text{Mn}, \text{Co}$) bis $\mu_0 H = 7$ T nicht erreicht, weil es sich um ein Easy-Plane-Systeme handelt und folglich eine sehr große Energie benötigt wird, um die Spins aus der Ebene heraus zu orientieren. Ähnliche Überlegungen gelten in der energetisch ungünstigen Richtung für alle hier betrachteten Systeme. Innerhalb der Ebene dagegen sollte Sättigung bis $\mu_0 H = 7$ T in $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ und $\text{Li}_{2,993}\text{Co}_{0,007}\text{N}$ erreicht werden. An diesem Punkt könnte es jedoch eine entscheidende Rolle spielen, dass auch in einem Easy-Plane-System eine Easy-Axis vorhanden sein kann, die aber in der Ebene liegt. In Abbildung 3.6 oben ist eine Messung gezeigt, während der die ab -Ebene von $\text{Li}_{2,12}\text{Mn}_{0,88}\text{N}$ im angelegten Magnetfeld gedreht wurde: tatsächlich werden zwei Maxima entlang einer bestimmten Richtung beobachtet.

Verallgemeinernd lässt sich die magnetische Anisotropie in den $[\text{Ar}]3d^6$ - und $[\text{Ar}]3d^8$ -Systemen als Easy-Plane und in den $[\text{Ar}]3d^7$ -Systemen als Easy-Axis beschreiben. Dies gilt für alle betrachteten Verbindungen. Die einzige Ausnahme bildet $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$, jedoch lediglich unterhalb von $T = 350$ K. Obwohl dieses Verhalten nur für die dotierten Li_3N -Systeme in Referenz [5] hergeleitet und gezeigt wurde, scheint es auf andere Verbindungen mit dem strukturellen Motiv einer linearen $\text{N} - T - \text{N}$ -Achse übertragbar zu sein.

Der Vergleich mit $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ verdeutlicht, welche guten hartmagnetischen Eigenschaften die hier behandelten Verbindungen tatsächlich haben: Sein Koerzitivfeld beträgt eigenen Messungen zufolge $\mu_0 H_C = 3,7$ T bei $T = 2$ K, folglich nur etwa $1/4$ des Wertes von $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$. Kommerziell erfolgreich ist $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, weil dieses Koerzitivfeld vergleichsweise schwach von der Temperatur abhängt. Während die hier behandelten Verbindungen bei Raumtemperatur paramagnetisches Verhalten zeigen, weist $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dort ein Koerzitivfeld von $\mu_0 H_C = 1,3$ T auf. Die hier verwendete Probe war ein kommerziell erhältlicher Magnet R-10-04-10-N der Firma *supermagnete*. Da es sich nicht um eine einkristalline Probe handelt, ist die magnetische Anisotropie nicht angegeben. Seite 503 ff. aus Referenz [8] zufolge wird gegenüber Einkristallen höhere magnetische Anisotropie in Proben erreicht, in denen $10 - 20 \mu\text{m}$ große $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner durch nicht-magnetische B- und Nd-reiche Phase getrennt sind. In Referenz [91] wird die magnetische Anisotropie in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ als Easy- c -axis beschrieben.

Zusammenfassend wird beobachtet, dass ungequenchte orbitale Momente und hohe Koerzitivfelder in erster Linie in $[\text{Ar}]3d^7$ -Systemen auftreten. In abgeschwächter Form ist dies auch für die $[\text{Ar}]3d^8$ -Systeme, insbesondere $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ ($\text{AE} = \text{Sr}, \text{Ca}$), gegeben. In den $[\text{Ar}]3d^6$ -Systemen wurden dagegen elektrische Leitfähigkeit ($\text{Li}_{2,12}\text{Mn}_{0,88}\text{N}$) beziehungsweise Hinweise darauf ($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$) gefunden.

Anmerkungen zu Tabelle 3.5

^a A steht für die N-T-N-Achse.

^b Bei $T = 2$ K.

^c Oberhalb von $T = 350$ K Easy-Plane.

^d Keine N-T-N-Achse. Mn ist trigonal planar koordiniert. Die Ebene ist durch Mn und die es umgebenden N definiert.

^e Kein Curie-Weiss-Verhalten.

^f Bei $T = 5$ K.

^g Keine N-T-N-Achse. Ni ist planar koordiniert. Die Ebene ist durch Ni und die es umgebenden O definiert.

^h Unterhalb von 130 K.

ⁱ Probe kommerziell erhältlicher Magnet R-10-04-10-N der Firma *supermagnete*.

Tabelle 3.5.: Übersichtstabelle. T steht für *transition metal* ($3d$ -Übergangsmetall).

Verbindung	Abstand [Å] $T - (N; O)$	Elektronen- konfiguration	Spin-Only (μ_B/T)	magnetische Anisotropie	Ausrichtung Magnetfeld ^a	μ_{eff} (μ_B/T)	$\mu_0 H_C(T)^b$	Kapitel
$\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$	1,94 Å [13]	[Ar]3d ⁷	3,9	Easy-Axis	$H \perp c; H \perp A$ $H \parallel c; H \parallel A$	4,6 [5] 6,5 [5]	0 [12] 11,6 [12]	1.2
$\text{Li}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{N}$	1,94 Å [13]	[Ar]3d ⁶ & [Ar]3d ⁸	4,9	Easy-Plane	$H \perp c; H \perp A$ $H \parallel c; H \parallel A$	4,3 4,3	0 0	3.1.1
$\text{Li}_{2,38}\text{Mn}_{0,62}\text{N}$	1,94 Å [13]	[Ar]3d ⁶	4,9	Easy-Plane	$H \perp c; H \perp A$ $H \parallel c; H \parallel A$	3,0 3,4	0 0	3.1.2
$\text{Li}_{2,12}\text{Mn}_{0,88}\text{N}$	1,94 Å [13]	[Ar]3d ⁶	4,9	Easy-Plane	$H \perp c; H \perp A$ $H \parallel c; H \parallel A$	3,7 3,8	0 0	3.1.2
$\text{Li}_{2,904}\text{Co}_{0,096}\text{N}$	1,94 Å [13]	[Ar]3d ⁸	2,8	Easy-Plane	$H \perp c; H \perp A$ $H \parallel c; H \parallel A$	3,2 2,9	0 0	3.1.3
$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$	1,91 Å [37]	[Ar]3d ⁶	4,9	Easy-Axis ^c	$H \perp c; H \parallel A$ $H \parallel c; H \perp A$	- -	0 0	3.2.1
$\text{Li}_{3,18}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$	1,91 Å [37]	[Ar]3d ⁷	3,9	Easy-Axis	$H \perp c; H \parallel A$ $H \parallel c; H \perp A$	5,4 -	7 0	3.2.2
$\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$	1,79 Å	[Ar]4s ² 3d ²	2,8	Easy-Plane ^d	$H \perp c$ $H \parallel c$	- 3,4	0 0	3.2.3
$\text{LiCoSr}_2\text{N}_2$	1,79 Å [80]	[Ar]3d ⁸	2,8	Easy-Plane	$H \perp c; H \parallel A$ $H \parallel c; H \perp A$	3,3 - ^e	0,1 0,3	3.3
$\text{LiCoCa}_2\text{N}_2$	1,79 Å [80]	[Ar]3d ⁸	2,8	poly	poly	3,2	0,4	3.3
$(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$	1,87 Å	[Ar]3d ⁷	3,9	Easy-Axis	$H \perp c$ $H \parallel c$	7,1 5,2	14,0 ^f 0	3.4
K_2NiO_2	2,03 Å [44]	[Ar]3d ⁸	2,8	Pulver	Poly	3,2	0	3.5.1
$\text{K}_4\text{Ni}_3\text{O}_6$	1,83 Å [90]	[Ar]3d ⁷ & [Ar]3d ⁸	3,9	Easy-Plane ^{g, h}	$H \perp c; H \perp A$ $H \parallel c; H \parallel A$	1,8 1,7	0 0	3.5.2
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}^i$	-	-	-	Poly	Poly	- ^e	3,7	1.1

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ausgangspunkt für die Betrachtung der hier vorgestellten Verbindungen war die Frage, inwiefern ein linear koordiniertes $3d$ -Übergangsmetall magnetische Anisotropie und ungequenchte orbitale Momente verursacht. Als Grundlage diente die Beobachtung der magnetischen Anisotropie und der ungequenchten orbitalen Momente in $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$: Die magnetische Anisotropie drückt sich außerdem in dem bis dahin höchsten Koerzitivfeld von $\mu_0 H_C = 11,6 \text{ T}$ aus [12]. Zunächst wurden weitere Dotierungen von Li_3N betrachtet. In Referenz [5] wurde die Beobachtung beschrieben, dass die magnetische Anisotropie von $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$ in der Reihenfolge $T = \text{Cr} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$ zwischen Easy-Axis- und Easy-Plane-Verhalten alterniert. Ziel war es herauszufinden, ob sich durch gleichzeitige Dotierung mit Mn und Co der Zustand des im Periodensystem zwischen ihnen liegenden Fe reproduzieren lässt. Wenn die Art der magnetischen Anisotropie nur von der durchschnittlichen Anzahl der Elektronen abhängt, sollte dies der Fall sein.

Das effektive magnetische Moment, μ_{eff} , der gleichzeitigen Dotierung mit Mn und Co übersteigt das effektive magnetische Moment der Dotierungen mit Mn oder Co: Orbital Quenching wird folglich stärker unterdrückt. Die einzelnen Ionen weisen weiterhin Easy-Plane-Verhalten auf, sodass das Easy-Axis-Verhalten des Fe nicht reproduziert wird. Die Art der magnetischen Anisotropie bleibt unbeeinflusst. Eine Kombination der Eigenschaften durch gleichzeitige Dotierung mit mehreren $3d$ -Übergangsmetallen ist jedoch möglich.

Weiterhin wurde die Dotierung von Li_3N mit Mn genauer betrachtet. Ob dotiertes Li_3N bei hohen $3d$ -Übergangsmetallkonzentrationen metallisch wird, ist viel diskutiert. Aufgrund der Reaktivität der Proben lagen bislang jedoch keine Messungen vor. Die kleinen lokalen Momente in stark mit Mn-dotiertem Li_3N dienten lediglich als Hinweise. Für den elektrischen Widerstand konnten keine Absolutwerte ermittelt werden, gleichwohl war es mit dem in dieser Arbeit entwickelten Aufbau möglich nachzuweisen, dass $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ zwischen $x = 0,62$ und $x = 0,88$ in einen metallischen Zustand übergeht, der zwischen $T = 4 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ für den spezifischen elektrischen Widerstand Werte unterhalb von $\rho = 4,4 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ aufweist.

Anschließend wurde der Einfluss von Li-Vakanzen untersucht, doch ist fraglich, ob diese erfolgreich erzeugt wurden. Literaturdaten aus Referenz [5] konnten in allen Versuchen zu dotiertem Li_3N erfolgreich reproduziert werden.

Als nächstes wurde das dem Li_3N strukturell ähnliche Li_4SrN_2 betrachtet. Da in dieser Verbindung der N-T-N-Winkel anstelle von 180° nur $177,4^\circ$ [77] beträgt, konnte an diesem Material geprüft werden, ob kleine Abweichungen von der perfekten Linearität die stabilen magnetischen Eigenschaften zerstören, abschwächen oder unbeeinflusst lassen. Ein weiterer Unterschied zu Li_3N besteht darin, dass anstelle einer ausgezeichneten N-T-N-Achse zwei dersel-

ben vorliegen. Hier wurde die Frage gestellt, inwieweit die magnetischen Eigenschaften durch diese strukturellen Unterschiede verändert werden.

Zum Vergleich mit dem im Kapitel zuvor behandelten $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ wurde zunächst $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ betrachtet. Dieses weist eine mit der Temperatur steigende magnetische Suszeptibilität bis $T = 514 \text{ K}$ auf. Eine weitere Anomalie wurde bei $T = 289 \text{ K}$ beobachtet. Bei $T = 350 \text{ K}$ wechselt das System von Easy-Axis- bei niedrigen zu Easy-Plane-Verhalten bei hohen Temperaturen. Die Ursachen dafür konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht zweifelsfrei geklärt werden, doch wird davon ausgegangen, dass sich eine antiferromagnetische Ordnung mit Spin-Peierls-Übergang ausbildet. Darüber hinaus wurden in dem System Hinweise auf elektrische Leitfähigkeit gefunden.

Durch die Untersuchung von $\text{Li}_{3,16}\text{Fe}_{0,82}\text{SrN}_2$ wird die Frage nach dem Einfluss der doppelten Molekülachse und den Abweichungen von perfekter Linearität beantwortet: Auch dort sind stark ausgeprägte Easy-Axis-Anisotropie mit effektiven und ungequenchten magnetischen Momenten von bis zu $5,4 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ nachweisbar. Das Koerzitivfeld ist mit $\mu_0 H_{\text{C}} = 7 \text{ T}$ sehr hoch. Die orbitalen Momente und das hohe Koerzitivfeld werden abgeschwächt, bleiben aber trotz kleiner Abweichungen von der perfekten Linearität erhalten. Durch die gleiche Elektronenkonfiguration und das lineare Molekül konnten hier ähnliche Eigenschaften wie in $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ erzeugt werden.

Bei dem Versuch $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_x\text{SrN}_2$ herzustellen, entstand als Nebenphase $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$, das hier erstmals auf seine strukturellen und magnetischen Eigenschaften hin untersucht wurde. Anders als in den weiteren hier betrachteten Verbindungen ist Mn trigonal-planar koordiniert und das strukturelle Motiv des linearen Moleküls nicht gegeben. Die Verbindung weist eine schwache magnetische Anisotropie und Anomalien bei $T = 1 \text{ K}$, 62 K und 120 K auf.

Strukturell ähnlich zu Li_3N ist die Verbindung $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$. Diese erlaubte es, ein weiteres Co-dotiertes System zu betrachten. Außerdem konnte durch die Ersetzung der nicht-magnetischen Ionen $AE = \text{Sr}$ mit $AE = \text{Ca}$ der Einfluss der Gitterparameter untersucht werden. Beide Verbindungen erwiesen sich als ferromagnetisch ordnend. Es wurde gezeigt, dass in dem System mit dem räumlich kleineren Ca die Wechselwirkung verstärkt wird, was sich in einer deutlich höheren Curie-Temperatur von $T_{\text{C}} = 77 \text{ K}$ ($AE = \text{Ca}$) im Vergleich zu $T_{\text{C}} = 45 \text{ K}$ ($AE = \text{Sr}$) ausdrückt. Der Effekt ist schwächer, wie in den betrachteten Fe-Systemen, aber auch hier konnten ungequenchte orbitale Momente und relativ hohe Koerzitivfelder beobachtet werden. In beiden Verbindungen tritt Co in der gleichen Elektronenkonfiguration wie in $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ auf und diese übersetzt sich in beiden Fällen in Easy-Plane-Verhalten. Ungewöhnlich an $\text{LiCoSr}_2\text{N}_2$ ist, dass die Einzelionenanisotropie und ferromagnetische Ordnung der Magnetisierung gleichzeitig zwei verschiedene konkurrierende Vorzugsrichtungen vorgeben, was eine höhere Remanenz in der Richtung des kleineren Koerzitivfeldes zur Folge hat.

Eine neue Materialklasse wurde in Form von $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ behandelt. Diese beinhaltet als erste Klasse der betrachteten Materialien das lineare Molekül nicht in Form von Ketten, sondern lediglich als Hanteln. Fe ist keine Dotierung, sondern fest in die Struktur integriert. Trotz der weitreichenden strukturellen Unterschiede zu den zuvor betrachteten Verbindungen wurde auch hier gezeigt: Ein Fe-Ion mit Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^7$ in linearer Koordination

mit N weist ungequenchte orbitale und eine starke magnetische Anisotropie mit Easy-Axis-Verhalten auf. Mit $\mu_0 H_C = 14$ T bei $T = 5$ K übersteigt das Koerzitivfeld von $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ selbst das Koerzitivfeld von $\text{Li}_{2,72}\text{Fe}_{0,28}\text{N}$ ($\mu_0 H_C = 11,6$ T bei $T = 2$ K [5]).

Schließlich wurde K_2NiO_2 -Pulver hergestellt. An diesem Material sollte geprüft werden, welchen Einfluss eine Ersetzung von N durch O auf die magnetischen Eigenschaften ausübt. Analog zu $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$ ($T = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$) kann, obwohl das strukturelle Motiv des linearen Moleküls vorhanden ist, keine Hysterese beobachtet werden. Auch das effektive magnetische Moment ist im Vergleich zum Spin-Only-Value von $2,83 \mu_B/\text{Ni}$ lediglich leicht erhöht. Es bildet sich stattdessen eine antiferromagnetische Ordnung aus.

Als Nebenphase entstand $\text{K}_4\text{Ni}_3\text{O}_6$. Hier ist Ni planar von vier O umgeben; folglich ist das Motiv der linearen Koordination nicht gegeben. Die NiO_4 -Einheiten sind zu quasi-1D-Ketten verknüpft. Auch hier kann antiferromagnetische Ordnung beobachtet werden. Die Néel-Temperatur beträgt $T_N = 5,8$ K und das effektive magnetische Moment ist kleiner wie der Spin-Only-Value.

Weiterführende Untersuchungen sind an verschiedenen Systemen interessant. Zunächst hat die gleichzeitige Dotierung von Li_3N mit Mn und Co im Vergleich zur einfachen Dotierung gezeigt, dass die Art der magnetischen Anisotropie unbeeinflusst bleibt, das effektive magnetische Moment aber erhöht wird. Um die Validität dieser Aussage zu untermauern, müsste geprüft werden, ob eine gleichzeitige Dotierung von Fe und Ni in Li_3N Easy-Axis-Verhalten mit verkleinertem effektivem magnetischen Moment zur Folge hat. Weiterhin beinhaltet dies die Möglichkeit der Anpassung der magnetischen Eigenschaften des Materials.

Der elektrische Widerstand in $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ wurde für $x = 0,62$ und $x = 0,81$ bestimmt. Messungen bei weiteren x -Werten würden nähere Informationen über die Position der beobachteten Isolator-Halbleiter- und Halbleiter-Metall-Übergänge liefern. In diesem Zusammenhang würde eine Optimierung des Messaufbaus zur 4-Punkt-Messung die Möglichkeit beinhalten, die Kontaktwiderstände zu berücksichtigen und daher Messungen an Proben mit kleinem elektrischen Widerstand erlauben. Diese könnten auch klären, ob $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{SrN}_2$ ebenfalls einen metallischen Zustand aufweist.

Auffällig an den hier betrachteten Verbindungen ist die Häufung von Verbindungen mit Li, obwohl insbesondere das außergewöhnlich hart magnetische $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ hier die Ausnahme bildet. Dementsprechend wäre es interessant, Li-freie Verbindungen zu betrachten. Bei diesen ist zunächst das dem Li_3N ähnliche Na_3N naheliegend, das oberhalb eines Druckes von $p = 1$ GPa dieselbe Struktur besitzt [34].

Die nähere Untersuchungen an K_2NiO_2 führte zu der Erkenntnis, dass sich eine antiferromagnetische Ordnung ausbildet. Andere Verbindungen mit O-T-O-Motiv, wie Na_3CoO_2 [46] und K_3FeO_2 [45] würden die Frage beantworten, ob dies eine spezielle Eigenschaft des K_2NiO_2 ist, oder auf alle Verbindungen mit einem $3d$ -Übergangsmetall in linearer Koordination mit O zutrifft. Auch könnten Verbindungen mit $3d$ -Übergangsmetallen in linearer Koordination mit weiteren Elementen getestet werden. Ein Beispiel für eine solche Verbindung stellt $\text{MgCl}_2[\text{NH}_3]_2$ [32] dar, wenn man es mit einem $3d$ -Übergangsmetall dotiert. In diesem Fall bilden sich Cl-T-

Cl-Hanteln aus.

Bemerkenswert ist, dass in allen hier betrachteten Verbindungen der Abstand der nächsten Nachbarn zum $3d$ -Übergangsmetall etwa gleich ist. Dieser bewegt sich mit Abweichungen von weniger als $0,15 \text{ \AA}$ um den Wert $1,90 \text{ \AA}$. Dies wirft die Frage auf, ob sich die magnetischen Eigenschaften zusammen mit diesem Abstand signifikant ändern würden. Prinzipiell erwartet man bei kleinerem Abstand stärkere Wechselwirkung und daher ein höheres Koerzitivfeld und effektives magnetisches Moment (und umgekehrt). Eine solche Verbindung ist beispielsweise Na_3ClO , das mit einem $3d$ -Übergangsmetall dotiert werden müsste. Der Na-O-Abstand beträgt hier $2,25 \text{ \AA}$ [42].

Allgemein wird beobachtet, dass die Substitution von Fe durch Co sowohl das Koerzitivfeld als auch das effektive magnetische Moment verkleinert, diese aber weiterhin vergleichsweise groß sind. Damit konnte gezeigt werden, dass ungequenchte orbitale Momente und hohe Koerzitivfelder typisch für $[\text{Ar}]3d^7$ -Systeme sind, jedoch auch in $[\text{Ar}]3d^8$ -Systemen auftreten. In $[\text{Ar}]3d^6$ -Systemen dagegen bilden sich trotz des Motivs der linearen Koordination nur eine schwache magnetische Anisotropie und metallisches Verhalten aus. Es konnte demnach verifiziert werden, dass ein hohes Koerzitivfeld und erhöhtes magnetisches Moment durch ein $3d$ -Übergangsmetall in linearer Koordination verursacht werden können, auch wenn andere Materialeigenschaften stark variieren. Fragt man also erneut danach, ob ein Übergangsmetall in linearer Koordination magnetische Anisotropie und ungequenchte orbitale Momente verursacht, kann, bei passender Elektronenkonfiguration, jetzt klar mit „Ja!“ geantwortet werden.

A. Verwendete Elemente und Verbindungen

Tabelle A.1.: Verwendete Ausgangsmaterialien.

Bezeichnung	Formel	Reinheit (%)	Hersteller	Farbe und Form
<i>Übergangsmetalle</i>				
Mangan	Mn	99,99	Aldrich Chemistry	graues Pulver
Mangan	Mn	99,6	Alfa Aesar	graues Pulver
Eisen	Fe	99,998	Alfa Aesar	graues Pulver
Cobalt	Co	99,998	Alfa Aesar	graues Pulver
Nickel	Ni	99,98	Goodfellow	silberner Draht
Nickel	Ni	99,996	Alfa Aesar	graues Pulver
<i>Nitride und Oxide</i>				
Lithiumnitrid	Li ₃ N	99,4	Alfa Aesar	rotbraunes Pulver
Natriumazid	NaN ₃	99	Alfa Aesar	weißes Pulver
Kaliumoxid	KO ₂	96,5	Alfa Aesar	hellgelbes Pulver
Nickeloxid	NiO	90	Merck	graues Pulver
<i>Alkalimetalle</i>				
Lithium	Li	99,9	Alfa Aesar	silberne Folie
Natrium	Na	99,95	Alfa Aesar	silbernes Metall
Kalium	K	99,95	Alfa Aesar	silbernes Metall
Rubidium	Rb	99,75	Alfa Aesar	silbernes Metall
<i>Sonstige</i>				
Strontium	Sr	99,95	Alfa Aesar	goldene Stücke
Lanthan	La	-	-	silbernes Metall
Indium	In	99,995	smart-elements	silbernes Metall
Lithiumbromid	LiBr	99,9	Alfa Aesar	weiße Kugeln
Rubidiumcarbonat	Rb ₂ CO ₃	99,8	Sigma-Aldrich	weißes Pulver
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	99,99	Alfa Johnson Matthey	weißes Pulver
<i>Tiegel</i>				
Niobrohr	Nb	99,5	STS Metalle GmbH	graues Rohr
Nioblech	Nb	99,5	STS Metalle GmbH	graue Platte
Nickel-Röhrchen	Ni	99,5	Goodfellow	graues Rohr
Quarzrohr	SiO ₂	chemisch rein	Aachener Quarzglas- Technologie Heinrich	farbloses Rohr
Quarzwolle	SiO ₂	chemisch rein	Augusta Laborbedarf GmbH	weiße Fasern
Korundtiegel	Al ₂ O ₃	chemisch rein	LSP Industrial Ceramics Inc.	gelbe Becher
<i>Gase</i>				
Sauerstoff	O	99,995	Linde	farblos
Argon	Ar	99,996	Linde	farblos

Literaturverzeichnis

- [1] Craik, D. *Magnetism - Principles and applications* (John Wiley and Sons Ltd., 1995).
- [2] Coey, J. M. D. Permanent magnet applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **248**, 441 (2002).
- [3] Gutfleisch, O., Willard, M. A., Brück, E., Chen, C. H., Sankar, S. G. & Liu, J. P. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. *Advanced Materials* **23**, 821 (2011).
- [4] Fix, M., Jesche, A., Jantz, S. G., Bräuninger, S. A., Klauss, H.-H., Manna, R. S., Pietsch, I. M., Höpfe, H. A. & Canfield, P. C. Ferromagnetism vs. slow paramagnetic relaxation in Fe-doped Li_3N . *Physical Review B* **97**, 064419 (2018).
- [5] Jesche, A., Ke, L., Jacobs, J. L., Harmon, B., Houk, R. S. & Canfield, P. C. Alternating magnetic anisotropy of $\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{T}_x)\text{N}$ with T = Mn, Fe, Co and Ni. *Physical Review B* **91**, 180403(R) (2015).
- [6] Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in condensed Matter Physics (Oxford University Press, 2001).
- [7] Fazekas, P. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* (World Scientific, 1999).
- [8] O'Handley, R. C. *Modern Magnetic Materials - Principles and Applications* (John Wiley and Sons, Inc., 2000).
- [9] Hund, F. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. *Zeitschrift für Physik* **33**, 345 (1925).
- [10] Vleck, J. H. V. Quantum Mechanics: The Key to Understanding Magnetism. *Science* **201**, 113 (1978).
- [11] Drago, R. *Physical Methods for Chemists* (Surfside Scientific Publishers, 1992).
- [12] Jesche, A., McCallum, R. W., Thimmaiah, S., Jacobs, J. L., Taufour, V., Kreyssig, A., Houk, R. S., Bud'ko, S. L. & Canfield, P. C. Giant magnetic anisotropy and tunneling of the magnetization in $\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}$. *Nature Communications* 10.1038/ncomms4333 (2014).
- [13] Zintl, E. & Brauer, G. Konstitution des Lithiumnitrids. *Zeitschrift für Elektrochemie* **41**, 102 (1935).
- [14] Klatyk, J., Schnelle, W., Wagner, F. R., and P. Novák, R. N., Knip, R., Waldeck, M., Ksenofontov, V. & Gütlich, P. Large Orbital Moments and Internal Magnetic Fields in Lithium Nitridoferrate(I). *Physical Review Letters* **88**, 207202 (2002).
- [15] Jahn, H. A. & Teller, E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **161**, 220 (1937).

- [16] Sachsze, W. & Juza, R. Die Mischkristalle der Zusammensetzung $(\text{Li}, \text{Co})_3\text{N}$, $(\text{Li}, \text{Ni})_3\text{N}$ und $(\text{Li}, \text{Cu})_3\text{N}$. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **259**, 278 (1949).
- [17] Höhn, P. *Ternäre und quaternäre Nitridometallate: Verbindungen in den Systemen Lithium - Erdalkalimetall - Übergangsmetall - Stickstoff* (Übergangsmetall = Ta, Mo, W, Fe, Co). Doktorarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1993).
- [18] Klatyk, J. & Kniep, R. Crystal structure of dilithium (nitridolithiate/manganate(I)), $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}]$, $x = 0.73$. *Zeitschrift für Kristallographie* **214**, 445 (1999).
- [19] Klatyk, J. & Kniep, R. Crystal structure of dilithium (nitridolithiate/ferrate(I)), $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0.63$. *Zeitschrift für Kristallographie* **214**, 447 (1999).
- [20] Niewa, R., Hu, Z. & Kniep, R. Mn and Fe K-edge XAS Spectra of Manganese and Iron Nitrido Compounds. *European Journal of Inorganic Chemistry* 1632 (2003).
- [21] Xu, L., Zangeneh, Z., Yadav, R., Avdoshenko, S., van den Brink, J., Jesche, A. & Hozoi, L. Spin-reversal energy barriers of 305 K for Fe^{2+} d^6 ions with linear ligand coordination. *Nanoscale* 03041 (2017).
- [22] Novák, P. & Wagner, F. R. Electronic structure of lithium nitridoferrate: Effects of correlation and spin-orbit coupling. *Physical Review B* **66**, 184434 (2002).
- [23] Antropov, V. P. & Antonov, V. N. Colossal anisotropy of the magnetic properties of doped lithium nitridometalates. *Physical Review B* **90**, 94406 (2014).
- [24] Ke, L. & van Schilfgaarde, M. Band-filling effect on magnetic anisotropy using a Green's function method: $\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{T}_x)\text{N}$ with $\text{T} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni . *Physical Review B* **92**, 1 (2015).
- [25] Niewa, R., Wagner, F. R., Schnelle, W., Hochrein, O. & Kniep, R. $\text{Li}_{24}[\text{MnN}_3]_3\text{N}_2$ and $\text{Li}_5[(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}]_3$, Two Intermediates in the Decomposition Path of $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$ to $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}]$: An Experimental and Theoretical Study. *Inorganic Chemistry* **40**, 5215 (2001).
- [26] Fix, M., Atkinson, J. H., Canfield, P. C., del Barco, E. & Jesche, A. Extreme Field Sensitivity of Magnetic Tunneling in Fe-Doped Li_3N . *Physical Review Letters* **120**, 147202 (2018).
- [27] Ko, K.-T., Noh, H.-J., Kim, J.-Y., Park, B.-G., Park, J.-H., Takagi, A., Kim, S. B., Zhang, C. L. & Cheong, S.-W. Electronic Origin of Giant Magnetic Anisotropy in Multiferroic LuFe_2O_2 . *Physical Review Letters* **103**, 207202 (2009).
- [28] Bryan, A. M., Merrill, W. A., Reiff, W. M., Fettinger, J. C. & Power, P. P. Synthesis, Structural, and Magnetic Characterization of Linear and Bent Geometry Cobalt(II) and Nickel(II) Amido Complexes: Evidence of Very Large Spin-Orbit Coupling Effects in Rigorously Linear Coordinated Co^{2+} . *Inorganic Chemistry* **51**, 3366 (2012).
- [29] Meng, Y.-S., Mo, Z., Wang, B.-W., Zhang, Y.-Q., Deng, L. & Gao, S. Observation of the single-ion magnet behavior of d^8 ions on two-coordinate Co(I)-NHC complexes. *Chemical Science* **6**, 7156 (2015).
- [30] Bunting, P. C., Atanasov, M., Damgaard-Møller, E., Perfetti, M., Crassee, I., Orlita, M., Overgaard, J., van Slageren, J., Neese, F. & Long, J. R. A linear cobalt(II) complex with maximal orbital angular momentum from a non-Aufbau ground state. *Science* **362**, 1378 (2018).

- [31] Villars, P. & Cenzual, K. *Pearsons Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD) (2015/16)*. ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
- [32] Leineweber, A., Friedriszik, M. & Jacobs, H. Preparation and Crystal Structures of $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, and $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2$. *Journal of Solid State Chemistry* **147**, 229 (1999).
- [33] Boehlke, A. & Müller-Buschbaum, H. K. $\text{Ba}_2\text{CuO}_2\text{I}$: Eine Verbindung mit neuem Strukturtyp und ein Beitrag über $\text{Ba}_2\text{CuO}_2\text{Br}$ mit $\text{Ba}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$ -Struktur. *Journal of the Less Common Metals* **158**, 311 (1990).
- [34] Vajenine, G. V., Wang, X., Efthimiopoulos, I., Karmakar, S., Syassen, K. & Hanfland, M. Structural phase transitions of sodium nitride at high pressure. *Physical Review B* **79**, 224107 (2009).
- [35] Marx, R. Reindarstellung und Kristallstruktur von Lithiumnitridbromid, $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$. *Zeitschrift für Naturforschung B* **50**, 1061 (1995).
- [36] Yamane, H., Kikkawa, S. & Koizumi, M. High- and low-temperature phases of lithium boron nitride, Li_3BN_2 : Preparation, phase relation, crystal structure, and ionic conductivity. *Journal of Solid State Chemistry* **71**, 1 (1987).
- [37] Cordier, G., Gudat, A., Kniep, R. & Rabenau, A. LiCaN und Li_4SrN_2 , Abkömmlinge der Flourit- bzw. Lithiumnitrid-Struktur. *Angewandte Chemie* **101**, 1689 (1989).
- [38] Höhn, P. & Kniep, R. $\text{LiSr}_2[\text{CoN}_2]$ - A nitridocobaltate(I) with linear anions $[\text{CoN}_2]^{5-}$. *Zeitschrift für Naturforschung B* **47**, 434 (1992).
- [39] Gudat, A., Kniep, R. & Rabenau, A. $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$: Ein Nitridoferrat(II) mit CO_2 -isosteren Anionen $[\text{FeN}_2]^{4-}$, eine Defektvariante des Li_3N -Strukturtyps. *Angewandte Chemie* **103**, 217 (1991).
- [40] Gudat, A., Kniep, R. & Maier, J. $\text{Ca}[(\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x)\text{N}]$: limited solid solutions ($0 \leq x \leq 0.58$) in the system $\text{Ca}[\text{NiN}]$ (Y[CoC]-type structure)- $\text{Ca}[\text{LiN}]$ (modified fluorite-type structure). *Journal of Alloys and Compounds* **186**, 339 (1992).
- [41] Sabrowsky, H., Hippler, K. & Vogt, P. Na_4OI_2 - ein neuer Alkalimetallchalkogenidhalogenid - Typ. *Zeitschrift für Naturforschung B* **44**, 373 (1989).
- [42] Hippler, K., Sitta, S., Vogt, P. & Sabrowsky, H. Kristallstruktur von Na_4OBr_2 . *Zeitschrift für Naturforschung B* **45**, 105 (1990).
- [43] Hippler, K., Sitta, S., Vogt, P. & Sabrowsky, H. Structure of Na_3OCl . *Acta Crystallographica. Section C, Crystal Structure Communications* **46**, 736 (1990).
- [44] Rieck, H. & Hoppe, R. Über Oxoniccolate(II) der Alkalimetalle: K_2NiO_2 , Rb_2NiO_2 und Cs_2NiO_2 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **400**, 311 (1973).
- [45] Bernhardt, F. & Hoppe, R. Das erste Oxoferrat(I): Zur Konstitution von $\text{K}_3[\text{FeO}_2]$ und $\text{K}_3[\text{NiO}_2]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **619**, 969 (1993).
- [46] Burow, W., Birx, J., Bernhardt, F. & Hoppe, R. Zur Existenz polynärer Oxide der Alkalimetalle mit einwertigem Cobalt bzw. Nickel. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **619**, 923 (1993).

- [47] Losert, W. & Hoppe, R. Ein neues Oxocuprat (I): $K_3[CuO_2]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **521**, 69 (1985).
- [48] Möller, A., Hitchman, M. A., Krausz, E. & Hoppe, R. Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of $KNa_2[NiO_2]$ and $K_3[NiO_2]$ Containing Linear $[NiO_2]^{3-}$ Anions. *Inorganic Chemistry* **34**, 2684 (1995).
- [49] Amann, P. & Möller, A. Reaktivität, Synthesen und Kristallstrukturen von $Na_5[MO_2][X]$ mit $M = Co^+, Ni^+, Cu^+$; $X = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}$, und $Na_{25}[CuO_2]_5[SO_4]_4[S]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **629**, 1643 (2003).
- [50] Kipka, R. & Müller-Buschbaum, H. K. Über Oxocuprate. XIX. Ein Oxohalogenocuprat(I): Ba_2CuO_2Cl . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **430**, 250 (1977).
- [51] Boehlke, A. & Müller-Buschbaum, H. K. Zur Kenntnis von Sr_2CuO_2Br . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **574**, 177 (1989).
- [52] Canfield, P. C. & Fisher, I. R. High-temperature solution growth of intermetallic single crystals and quasicrystals. *Journal of Crystal Growth* **225**, 155 (2001).
- [53] Jesche, A. & Canfield, P. C. Single crystal growth from light, volatile and reactive materials using lithium and calcium flux. *Philosophical Magazine* **94**, 2372 (2014).
- [54] Ellwell, D. & Scheel, H. J. *Crystal Growth from High-Temperature Solutions* (Academic Press Inc. (London) Ltd., 1975).
- [55] Honig, R. E. & Kramer, D. A. Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements. *RCA Review* **30**, 285 (1969).
- [56] Corporation, R. Pdx12 (2007). Version 2.3.1.0.
- [57] Quantum Design, 6325 Lusk Boulevard; San Diego, CA 92121; USA. *Magnetic Property Measurement System MPMS 3 User's Manual Part Number 1500-100, F0* (2014).
- [58] Honda, K. Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente. *Annalen der Physik* **337**, 1027 (1910).
- [59] Owen, M. Magnetochemische Untersuchungen. Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente II. *Annalen der Physik* **342**, 657 (1912).
- [60] Grünwald, T. *Strukturelle Stabilität und magnetische Eigenschaften von Eisen-dotiertem Lithiumnitrid*. Bachelorarbeit, Universität Augsburg (2015).
- [61] Quantum Design, 6325 Lusk Boulevard; San Diego, CA 92121; USA. *Physical Property Measurement System Heat Capacity Option User's Manual Part Number 1085-150, Rev. M6* (2015).
- [62] Quantum Design, 6325 Lusk Boulevard; San Diego, CA 92121; USA. *Physical Property Measurement System Helium-3 Refrigerator System User's Manual Part Number 1092-100, D4* (2012).
- [63] Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, 2002).
- [64] Niewa, R., Huang, Z. L., Schnelle, W., Hu, Z. & Kniep, R. Herstellung, kristallografische, spektroskopische und magnetische Charakterisierung von niedervalenten Nitridometal-laten $Li_2[(Li_{1-x}M_x)N]$ mit $M = Cu, Ni$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **629**, 1778 (2003).

- [65] Schnelle, W., Niewa, R. & Wagner, F. R. Magnetic and electronic properties of lithium nitridometalates $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{T}_x)\text{N}]$ (T = Co, Ni, Cu). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272 - 276**, 828 (2004).
- [66] Wu, S., Dong, Z., Wu, P. & Boey, F. Effect of transition metal (M = Co, Ni, Cu) substitution on electronic structure and vacancy formation of Li_3N . *Journal of Materials Chemistry* **21**, 165 (2011).
- [67] Banhart, J., Ebert, H., Voitländer, J. & Winter, H. Diamagnetic susceptibility of pure metals and binary alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **61**, 221 (1986).
- [68] Höhn, P., Hoffmann, S., Hunger, J., Leoni, S., Nitsche, F., Schnelle, W. & Kniep, R. $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$, a Metastable Nitride in the System Ca-N. *Chemistry a European Journal* **15**, 3419 (2009).
- [69] Klatyk, J. & Kniep, R. Crystal structure of alkaline earth dilithium bis(nitridolithiate/ferrates(I)), $\text{CaLi}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]_2$, $x = 0.30$ $\text{SrLi}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]_2$, $x = 0.46$. *Zeitschrift für Kristallographie* **214**, 449 (1999).
- [70] Takagi, H., Ido, T., Ishibashi, S., Uota, M., Uchida, S. & Tokura, Y. Superconductor-to-nonsuperconductor transition in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ as investigated by transport and magnetic measurements. *Physical Review B* **40**, 2254 (1989).
- [71] Zhang, G. M., Su, Y. H., Lu, Z. Y., Weng, Z. Y., Lee, D. H. & Xiang, T. Universal linear-temperature dependence of static magnetic susceptibility in iron pnictides. *A Letters Journal Exploring The Frontiers of Physics* **86**, 37006 (2009).
- [72] Yan, J.-Q., Kreyssig, A., Nandi, S., Ni, N., Bud'ko, S. L., Kracher, A., McQueeney, R. J., McCallum, R. W., Lograsso, T. A., Goldman, A. I. & Canfield, P. C. Structural transition and anisotropic properties of single-crystalline SrFe_2As_2 . *Physical Review B* **78**, 024516 (2008).
- [73] Jesche, A., Caroca-Canales, N., Rosner, H., Borrmann, H., Ormeci, A., Kasinathan, D., Klauss, H. H., Luetkens, H., Khasanov, R., Amato, A., Hoser, A., Kaneko, K., Krellner, C. & Geibel, C. Strong coupling between magnetic and structural order parameters in SrFe_2As_2 . *Physical Review B* **78**, 180504(R) (2008).
- [74] Krellner, C., Caroca-Canales, C., Jesche, A., Rosner, H., Ormeci, A. & Geibel, C. Magnetic and structural transitions in layered iron arsenide systems: AFe_2As_2 versus RFeAsO . *Physical Review B* **78**, 10054(R) (2008).
- [75] Bulaevskii, L. N., Buzdin, A. I. & Khomskii, D. I. Spin-Peierls Transition in Magnetic Field. *Solid State Communications* **27**, 5 (1978).
- [76] Jacobs, I. S., Bray, J. W., Jr., H. R. H., Interrante, L. V., Kasper, J. S., Watkins, G. D., Prober, D. E. & Bonner, J. C. Spin-Peierls transitions in magnetic donor-acceptor compounds of tetrathiafulvalene (TTF) with bisdithiolene metal complexes. *Physical Review B* **14**, 3036 (1976).
- [77] Höhn, P., Ballé, T. J., Fix, M., Prots, Y. & Jesche, A. Single Crystal Growth and Anisotropic Magnetic Properties of $\text{Li}_2\text{Sr}[\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}]_2$. *Inorganics* **4**, 42 (2016).
- [78] Wu, W., Kiryukhin, V., Noh, H.-J., Ko, K.-T., Park, J.-H., Ratcliff, W., Sharma, P. A., Harrison, N., Choi, Y. J., Horibe, Y., Lee, S., Park, S., Yi, H. T., Zhang, C. L. & Cheong, S.-W. Formation of Pancakelike Ising Domains and Giant Magnetic Coercivity in Ferrimagnetic LuFe_2O_4 . *Physical Review Letters* **101**, 137203 (2008).

- [79] Cordier, G., Gudat, A., Kniep, R. & Rabenau, A. LiSrN - Ein dreidimensionaler Strukturverband aus ecken- und kantenverknüpften rhombischen Bipyramiden, $\text{NLi}_{1/2}\text{Sr}_{3/4}$. *Angewandte Chemie* **101**, 204 (1989).
- [80] Ballé, T. J., Zangeneh, Z., Hozoi, L., Jesche, A. & Höhn, P. Ferromagnetic ordering of linearly coordinated Co ions in $\text{LiSr}_2[\text{CoN}_2]$. *Physical Review B* **99**, 094422 (2019).
- [81] Koo, H.-J., Kasapbasi, E. E., Whitten, J. L. & Whangbo, M.-H. Conceptual dilemma of the one-electron picture in describing the uniaxial magnetism at linear coordination sites. *European Journal of Inorganic Chemistry* 10.1002/ejic.201900370 (2019).
- [82] Gräf, C. P., Birringer, R. & Michels, A. Synthesis and magnetic properties of cobalt nanocubes. *Physical Review B* **73**, 212401 (2006).
- [83] Hafner, D., Rai, B. K., Banda, J., Kliemt, K., Krellner, C., Sichelschmidt, J., Morosan, E., Geibel, C. & Brandt, M. Kondo-lattice ferromagnets and their peculiar order along the magnetically hard axis determined by the crystalline electric field. *Physical Review B* **99**, 201109(R) (2019).
- [84] Krellner, C. & Geibel, C. Single crystal growth and anisotropy of CeRuPO. *Journal of Crystal Growth* **310**, 1875 (2008).
- [85] Jesche, A., Förster, T., Spehling, J., Nicklas, M., de Souza, M., Gumeniuk, R., Luetkens, H., Goltz, T., Krellner, C., Lang, M., Sichelschmidt, J., Klauss, H.-H. & Geibel, C. Ferromagnetism and superconductivity in $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 40\%$). *Physical Review B* **86**, 020501(R) (2012).
- [86] Seidler, M. *Optimization of the data analysis for SQUID magnetometry*. Bachelorarbeit, Universität Augsburg (2018).
- [87] Möller, A. Magnetic and Spectroscopic Properties of the Linear Complex $[\text{NiO}_2]^{2-}$ in $\text{K}_2[\text{NiO}_2]$ and $\text{Rb}_2[\text{NiO}_2]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **628**, 77 (2002).
- [88] Hitchman, M. A., Stratemeier, H. & Hoppe, R. Electronic and Raman Spectra of the Linear NiO_2^{2-} Ion in K_2NiO_2 . *Inorganic Chemistry* **27**, 2506 (1988).
- [89] Brunner, L. *DFT Berechnungen des orbitalen Moments und der Anisotropie in Fe-dotiertem Li_3N und K_2NiO_2* . Bachelorarbeit, Universität Augsburg (2018).
- [90] Duris, K. *Synthesis and Characterization of New Alkali-Metal Oxometalates Obtained via the Azide-Nitrate Route*. Doktorarbeit, Max-Planck-Institute for Solid State Research Stuttgart (2013).
- [91] Herbst, J. F. $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials: Intrinsic properties and technological aspects. *Reviews of Modern Physics* **63**, 819 (1991).

Danksagung

Wie bei allen großen Projekten, so wäre auch diese Doktorarbeit ohne die Hilfe zahlreicher Personen nicht möglich gewesen. Diesen möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Zunächst sei mein Betreuer und Doktorvater Dr. Anton Jesche genannt, der auch unsere Emmy-Noether-Gruppe geleitet hat. Ich danke ihm für die Bereitstellung dieses interessanten Themas und die intensive Unterstützung. Als herausragend empfand ich insbesondere seine Geduld bei der ausführlichen Beantwortung aller Fragen und das große Engagement bei der Einarbeitung und Hilfe bei Problemlösungen.

Für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des zweiten Gutachtens möchte ich Priv. Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda danken.

Prof. Dr. Philipp Gegenwart hat mich dankenswerter Weise meine Doktorarbeit an seinem Lehrstuhl durchführen lassen.

Zahlreiche Proben zur Verfügung gestellt und diese auch strukturell untersucht hat Dr. Peter Höhn vom Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden. Meinen Dank auch dafür, dass er mich für Fragen rund um Chemie, nicht nur im Bezug auf seine Proben, gerne und ausführlich beraten hat.

Dr. Stefan G. Jantz vom Lehrstuhl für Festkörperchemie (Arbeitsgruppe Prof. H. Höppe) am Institut für Physik der Universität Augsburg und M.Sc. Marcel Vöst vom Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg haben für mich Einkristalldiffraktometriedaten jeweils an $\text{Li}_4\text{SrMnN}_3$ und $\text{K}_4\text{Ni}_3\text{O}_6$ aufgenommen. Dafür vielen Dank. An den Systemen $\text{LiCoAE}_2\text{N}_2$ und $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ wurde ich dankenswerterweise von theoretischer Seite von M.Sc. Ziba Zangeneh und Prof. Dr. Liviu Hozoi vom Institut für Theoretische Festkörperphysik am IFW in Dresden unterstützt. Für K_2NiO_2 durfte ich die Ergebnisse von B.Sc. Laurin Brunner verwenden, die im Rahmen seiner Bachelorarbeit in unserer Arbeitsgruppe gewonnen wurden.

Meine Dankbarkeit den weiteren Mitarbeitern unseres Lehrstuhls für ihre direkte und indirekte Unterstützung ist nur schwer in Worte zu fassen. Mein Mit-Doktorand M.Sc. Manuel Fix hat neben einem offenen Ohr für wissenschaftliche Probleme aller Art auch Laue- und lichtmikroskopische Aufnahmen an $(\text{Sr}_6\text{N})(\text{FeN}_2)(\text{CN}_2)_2$ zur Verfügung gestellt. B.Sc. Franziska Breiter und M.Sc. Theodor Grünwald synthetisierten das von mir zu K_2NiO_2 weiter verarbeitete K_2O und standen mir während ihrer Zeit an unserem Lehrstuhl für etwaige Probleme im Labor zur Seite.

Von unseren technischen Mitarbeitern möchte ich zunächst Phy.-TA Andrea Mohs für die Bedienung der ICP-OES-Anlage danken. Sie hatte stets ein paar aufmunternde Worte für mich

parat. Die gute Versorgung mit flüssigem Helium und eine stetige Unterstützung bei technischen und handwerklichen Problemen verdanke ich Dipl.-Ing. Alexander Herrnberger. Bei Computer-Fragen stand Dipl.-Ing. Klaus Wiedenmann zur Verfügung.

Für zahlreiche Gespräche und Lösungen bei akuten Problemen, seien sie trivial oder manchmal auch etwas komplizierter, möchte ich meinen Büronachbarn M.Sc. Robert Bartel, M.Sc. Vera Bader und B.Sc. Johanna Oefele danken. Stets ein offenes Ohr für mich hatte außerdem die Sekretärin unseres Lehrstuhls Christine Schäfer. Die regelmäßigen morgendlichen Gespräche über Universität und Malerei werde ich vermissen.

Für die angenehme Atmosphäre und freundlichen Gespräche sei an dieser Stelle außerdem folgenden weiteren Mitglieder unseres Lehrstuhls gedankt: M.Sc. Andreas G. Schneider, M.Sc. Ina-Marie Pietsch, M.Sc. Betina Meir und Birgitta Eisenschmid. Priv. Doz. Dr. Veronika Fritsch und Dr. German Hammerl außerdem für das bereitwillige und ausführliche Korrekturlesen dieser Arbeit. Bei letzterem war es mir außerdem möglich, mit viel Freude die Leitung jeweils einer Übung zur Vorlesung Physik III und Physik IV zu übernehmen.

Für die Unterstützung über meine Masterarbeit hinaus und das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich außerdem Dr. Kristin Kliemt von der Goethe-Universität Frankfurt danken.

Last but not least möchte ich meinen Eltern und Freunden für ihre ununterbrochene Unterstützung und Begleitung danken.