

Technische Universität München

Arbeitskreis für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

Ordnungs-/Unordnungsphänomene von Seltenerdmetall-/Calciumverbindungen:

Das System $\text{Ca}_x\text{Eu}_{8-x}\text{In}_3$

sowie

Nitride mit Perowskit- oder perowskit-ähnlicher Struktur

Frank Gäbler

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

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Schuster

Prüfer der Dissertation:

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

Die Dissertation wurde eingereicht am 23.09.2009 bei der Technischen Universität München und durch die Fakultät für Chemie am 26.10.2009 angenommen.

Vorwort

Diese Arbeit wurde vom 01.09.2005 bis zum 30.05.2006 am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (MPI CPfS) in Dresden, sowie an der Technischen Universität München 01.06.2006 bis zum 23.09.2009 in Garching bei München unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Niewa angefertigt.

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Rainer Niewa als Mentor, der mir dieses Thema zur Verfügung gestellt hat, bei der Planung und Entwicklung des Projektes freie Hand lies, sowie für Fragen immer geduldig zur Verfügung stand.

Bei Herrn Dipl.-Chem. Daniel Bräunling möchte ich mich bedanken für Messungen der magnetischen Suszeptibilität, gute freundschaftliche Beziehung unter Kollegen und täglich intensiv geführte Diskussionen, die nicht selten zur Erweiterung des geistigen Horizontes geführt haben.

Den auszubildenden Chemielaboranten Matthias Kick, Viviane Jocham, Andreas Auernhammer und Stephanie Ferstl (TU München) danke ich für die hoch motivierten und engagierten experimentellen Arbeiten.

Frau Ingrid Werner (TU München) gilt mein Dank für die EDX-Messungen.

Eine schnelle und unbürokratische Messung der Proben am FRM II verdanke ich Herrn Dr. Anatoliy Senyshyn (TU Darmstadt; FRM II TU München).

Den Kompetenzgruppen Analytik (Dr. Gudrun Auffermann, Dipl.-Chem. Ulrike Schmidt und Anja Völzke) und Struktur (Dr. Horst Borrmann, Dr. Yuri Prots, Dr. Raúl Cardoso und Steffen Hückmann) des MPI CPfS gebührt mein Dank für viele Messungen.

Für die Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen Proben gilt mein Dank Herrn Dr. Walter Schnelle und Herrn Ralf Koban (MPI CPfS).

Für die finanzielle Unterstützung durch das Excell Projekt (NoE 5157032) möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Mein persönlicher Dank gilt meinen Eltern, die mich während meines Studiums stets unterstützt haben.

Folgende Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

F. Gäbler, W. Schnelle, A. Senyshyn, R. Niewa

Magnetic structure of the inverse perovskite $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$

Solid State Sci., **2008**, *10*, 1910.

Abkürzungsverzeichnis

NS	Normschliff
λ	Wellenlänge
I_R	Ionenradius
A_R	Atomradius
μ_B	Bohr-Magneton
R	Seltenerdmetall (La-Lu)
EA	Erdalkalimetall (Mg, Ca, Sr, Ba)
Pn	Pnictide (P, As, Sb, Bi)
k	Botlzmannkonstante

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Experimenteller Teil.....	13
2.1	Probencharakterisierung	13
2.1.1	Röntgenbeugung an mikrokristallinen Pulvern	13
2.1.2	Neutronenbeugung.....	13
2.1.3	Rietveld-Verfeinerung	14
2.1.4	Röntgenbeugung am Einkristall.....	17
2.1.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie	17
2.1.6	EDX – Energiedispersive Röntgenanalyse	18
2.1.7	Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)	18
2.1.8	Elementaranalysen	18
2.1.9	Messung der magnetischen Suszeptibilität	19
2.1.10	Messungen von elektrischen Widerständen.....	19
2.2	Apparaturen zur Präparation.....	20
2.2.1	Lichtbogenofen	20
2.2.2	Röhrenofen.....	21
2.2.3	Hochfrequenz-Induktionsofen	22
2.3	Darstellung der Verbindungen.....	23
2.3.1	Darstellung binärer Seltenerdmetallnitride.....	23
3	Die ternären/quaternären Verbindungen ($R_xCa_{3-x}N_y$)E mit E = In, Sn	25
3.1	Einführung	25
3.2	Darstellung der Verbindungen.....	28
3.3	Metamagnetismus von $(Ce_3N)In$	29
3.3.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie an $(Ce_3N)In$	29
3.3.2	Magnetische Suszeptibilität der Verbindung $(Ce_3N)In$	30
3.3.3	Magnetische Struktur	32
3.3.4	Magnetische Struktur von $(Ce_3N)In$ bei äußeren magnetischen Feldern	34
3.4	Untersuchungen im quaternären System $(R_xCa_{3-x}N_y)In$	36
3.5	Die ternären/quaternären Verbindungen $(R_xCa_{3-x}N)Sn$	37
3.6	Die Verbindung $(EuCa_2N_{0,74}O_{0,04})Sn$	39
3.6.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie an $(EuCa_2N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn$	40
3.6.2	Bestimmung physikalischer Eigenschaften	43

3.6.2.1	Elektrischer Widerstand der Verbindung $(\text{EuCa}_2\text{N}_{0,74(1)}\text{O}_{0,04(1)})\text{Sn}$	43
3.6.2.2	Magnetische Suszeptibilität der Verbindung $(\text{EuCa}_2\text{N}_{0,74(1)}\text{O}_{0,04(1)})\text{Sn}$	44
3.7	Phasenbreite von $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{Sn}$	46
3.8	Zusammenfassung.....	48
4	Polymorphie der quasibinären Phase $(\text{Ca}_x\text{Eu}_{1-x})_8\text{In}_3$	49
4.1	Einführung.....	49
4.2	Darstellung der Verbindungen.....	52
4.3	Ergebnisse und Diskussion.....	53
4.3.1	Voruntersuchungen – Thermische Analyse.....	53
4.3.2	Pulverdiffraktometrie – Phasenuntersuchung.....	54
4.3.3	EDX-Untersuchungen.....	55
4.3.4	Trigonale Modifikation von Eu_8In_3	56
4.3.4.1	Strukturverfeinerung.....	57
4.3.4.2	Strukturbeschreibung.....	58
4.3.5	Trikline Modifikation von Eu_8In_3	63
4.3.5.1	Strukturverfeinerung.....	63
4.3.5.2	Strukturbeschreibung.....	65
4.3.6	$\text{Ca}_x\text{Eu}_{8-x}\text{In}_3$ – quasibinäre Verbindung des Strukturtyps Ca_8In_3	69
4.3.7	Vergleich der triklinen und trigonalen Modifikation von Eu_8In_3 sowie $\text{Ca}_4\text{Eu}_4\text{In}_3$..	75
4.4	Zusammenfassung.....	78
5	Die inversen Ruddlesden-Popper-Phasen $(\text{R}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $R = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu},$	
	$\text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tm}$ und Yb	79
5.1	Einführung.....	79
5.2	Darstellung der Verbindungen.....	81
5.3	Ergebnisse und Diskussion.....	82
5.3.1	Voruntersuchungen – DTA/TG.....	82
5.3.2	EDX – Untersuchungen.....	83
5.3.3	Allgemeine Strukturbeschreibung.....	84
5.3.4	Strukturverfeinerung und Strukturbeschreibung.....	87
5.3.4.1	Das quaternäre System $(\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $0,9 \leq x \leq 1$ und $y \leq 1$	87
5.3.4.2	Das quaternäre System $(\text{Ce}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$	98
5.3.4.3	Die quaternäre Verbindung $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$	104
5.3.4.4	Weitere untersuchte Verbindungen.....	107
5.3.5	Strukturabhängigkeit vom Ionenradius R^{z+}	107

5.3.6 Bestimmung physikalischer Eigenschaften	112
5.3.6.1 Magnetische Suszeptibilitäten der Verbindungen $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$, $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ und $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$	112
5.3.6.2 Elektrischer Widerstand der Verbindungen $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$, $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ und $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$	116
5.4 Zusammenfassung	121
Literatur	123
Verwendete Programmsysteme.....	133
Verwendete Chemikalien	134
Anhang.....	135

1 Einleitung

Die Erdatmosphäre besteht zu etwa 78 % aus molekularem Stickstoff N_2 . Dieses Gas gilt als reaktionsträge und wird daher auch als Schutzgas bei verschiedenen chemischen Reaktionen verwendet. Seine Reaktionsträgheit steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung, die diesem Molekül seine Stabilität verleiht. Nur von dem Element Lithium ist bekannt, dass dieses bei Raumtemperatur mit Stickstoff reagiert. Der molekulare Stickstoff wird dabei von dem weniger elektronegativen Element Lithium zu dem hochgeladenen und hochgradig polarisierbaren Nitrid-Anion reduziert. Zur Darstellung von Nitriden sind oftmals hohe Temperaturen ($T > 873$ K) notwendig.

Verbindungen, die das isolierte Nitrid-Anion enthalten weisen eine große Strukturvielfalt und nicht selten interessante physikalische Eigenschaften auf. Mit seiner hohen Ladung und Polarisierbarkeit stellt das Nitrid-Ion einen exzellenten Liganden dar, der der metallischen Komponente in der Verbindung oftmals eine ungewöhnliche Oxidationsstufe und/oder Koordinationsumgebung verleiht.

Aus eigenen Vorarbeiten geht die Strukturvielfalt der Nitride hervor. Erste Stapelvarianten des inversen Perowskit der Zusammensetzung $(Sr_xBa_{3-x}N)Bi$ wurden bereits charakterisiert [1 – 3]. Ebenso wurden bereits Ruddlesden-Popper-Phasen mit der Zusammensetzung $(Sr/Ba_{3n+1}N_nO)Bi_{n+1}$ der Reihenglieder $n = 1; 3$ dargestellt [4]. In diesen Verbindungen liegt eine ausgeprägte Teilordnung Ba/Sr vor, die mit unterschiedlich großen Ionenradien oder mit dem HSAB-Konzept zu erklären sind. Bekannte Nitrid-Verbindungen $(R_3N_y)E$ mit $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, E = Sn, In$ und $0,9 \leq y \leq 1$ mit der Perowskit-Struktur, die Seltenerdmetallionen enthalten, weisen nicht eine derartige Strukturvielfalt auf [5 – 7]. Ihre magnetischen Eigenschaften sind im Vergleich zu den Verbindungen $(A_3N_y)E$ ($A = Sr, Ba; E = Sn, Pb, Sb, Bi; y \leq 1$) ungleich interessanter [3; 8]. Bei diesen Verbindungen wurden mehrstufige metamagnetische Umwandlungen beobachtet, die nicht mit gängigen Modellen der magnetischen Ordnung aus bekannten intermetallischen Phasen erfasst werden können. Anhand der Verbindung $(Ce_3N)In$ soll im Rahmen dieser Arbeit ein valides Modell der magnetischen Ordnung für diese Verbindungen erstellt werden. Weiterhin sollen durch eine Teilsubstitution R/Ca in $(R_3N_y)E$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Eu; E = Sn, In$) die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Verbindungen gezielt verändert werden.

Verbindungen des Typs $(R_3N)In$, in denen das Seltenerdmetall als zwei- oder dreiwertiges Ion vorliegen kann ($R = Eu, Yb$), sind bislang nicht bekannt. In Vorarbeiten von M. Kirchner wurde eine Phase Eu_8In_3 , die isotyp zu Ca_8In_3 kristallisieren soll, stets als Verunreinigung bei

der Synthese des inversen Perowskit (Eu_3N)In erhalten. Eine eindeutige Strukturbeschreibung der binären Phase scheiterte aufgrund der Komplexität der Struktur und der Tatsache, dass die Verbindung weder einphasig noch als Einkristall dargestellt werden konnte. An diese Vorarbeiten soll nun angeknüpft und diese Phase dargestellt und charakterisiert werden.

Durch eine partielle Substitution von Ca^{2+} gegen ein Seltenerdmetall R^{3+} ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Tm, Yb}$) sollen Nitridverbindungen der Zusammensetzung $(R_x\text{Ca}_{4-x}\text{N})\text{Bi}_2$ dargestellt werden. Die Kombination von Erdalkalimetallionen A^{2+} und Seltenerdmetallionen R^{3+} unterschiedlicher Ionenradien und Ladung lassen eine ausgeprägte Tendenz zu einer kristallographischen Ausordnung auf terminalen und eckenverknüpfenden Positionen in den Oktaederschichten $(A_{6-x}R_x\text{N})^{6+}$ erwarten. Zusätzlich werden durch den Einbau der 4f-Elemente die Verbindungen in Hinblick auf elektrische und magnetische Phänomene interessant.

2 Experimenteller Teil

2.1 Probencharakterisierung

2.1.1 Röntgenbeugung an mikrokristallinen Pulvern

Die Gewinnung von Röntgenbeugungsdaten an mikrokristallinen Pulvern erfolgte mit Röntgenpulverdiffraktometern der Firma STOE (hochauflösende Guinierkamera mit Bildplattentechnik, Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung; Germanium-Monochromator; Winkelbereich: $-10^\circ < 2\Theta < 128^\circ$, Messungen à 15 min) in Guinier-Transmissions-Geometrie. Zur Präparation von Pulverproben wurden repräsentative Anteile der fein verriebenen Reaktionsprodukte auf einen Scotchtapefilm aufgetragen/fixiert. Zum vorübergehenden Schutz der Probe vor Hydrolyse und Oxidation wurde darauf ein weiterer Scotchtapefilm gegeben.

Röntgenpulverdiagramme wurden mit dem Programmsystem X-POW der Fa. Stoe ausgewertet [P1].

Für Rietveld-Verfeinerungen erfolgte die Datensammlung nach der Debye-Scherrer-Technik an einem Stoe-StadiP-MP-Pulverdiffraktometer (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung; Ge-Monochromator; Linear-PSD-Detektor). Die ausgewählten Proben wurden dünn auf eine mit Binder (Bestandteil eines Zwei-Komponenten-Klebers; Marke: UHU plus schnellfest) benetzten Glaskapillare ($d_{\text{außen}} = 0,1$ mm) aufgetragen und in einer Glaskapillare ($d_{\text{außen}} = 0,3$ mm) unter Schutzgas abgefüllt und dieses mit einem Zwei-Komponenten-Kleber versiegelt.

2.1.2 Neutronenbeugung

Begleitend zu den Röntgenbeugungsdaten wurden zur Untersuchung der Strukturen von $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$ und $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$, sowie der Unterscheidung zwischen Sauerstoff und Stickstoff an mikrokristallinen Pulvern Neutronendiffraktogramme aufgenommen, gemessen am Heinz-Maier-Leibnitz-Institut (FRM II) in Garching bei München. Diese Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Neben Stickstoff/Sauerstoff kann aufgrund der unterschiedlichen mittleren Streulängen zwischen Calcium und den Seltenerdmetallelementen differenziert werden (Tab. 2.1). Die Proben befanden sich in mit Indiumdichtungen versehenen Vanadiumküvetten ($l = 45$ mm, $d = 8$; 12 mm). Die Messmethode der Neutronenbeugung bietet neben der Lagenbestimmung leichter Atome gegenüber der Röntgenbeugung einen weiteren Vorteil. Neutronen verfügen

über ein magnetisches Dipolmoment. Aufgrund dessen können diese mit magnetischen Momenten wechselwirken und mit diesem zusätzlichen Streueffekt zur Bestimmung der Magnet-Struktur einer Verbindung beitragen. Zur Bestimmung der magnetischen Struktur der Verbindung $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ wurden Neutronenbeugungsdaten an einem mikrokristallinen Pulver aufgenommen. Die Messung zur Bestimmung der magnetischen Struktur ohne Einfluss eines äußeren Magnetfeldes wurde in Berlin am Hahn-Meitner-Institut¹ und am Heinz-Maier-Leibnitz-Institut (FRM II in Garching) durchgeführt. Messungen erfolgten jeweils bei konstanter Temperatur (1,8 K, 3 K, 6 K, 8 K, 10 K, 15 K und 300 K). Messungen zur Bestimmung der magnetischen Struktur von $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ mit einem angelegten äußerem Magnetfeld wurden am Institut Max von Laue-Paul-Langevin in Grenoble durchgeführt. Diese erfolgten entweder bei konstanter Temperatur (unterhalb der Néel-Temperatur $T_N = 9$ K) und variablen Magnetfeld (Bereich 0 bis 6 Tesla) oder bei konstantem Magnetfeld und variabler Temperatur. Um ein unverfälschtes Ergebnis zu erhalten², wurde das mikrokristalline Pulver zu einer Pille gepresst. Der Pressling wurde mit einem Cadmiumstab in einer Vanadiumküvette fixiert.

Tabelle 2.1: mittlere Streulängen für Gemische von Isotopen (natürliches Vorkommen) der Elemente N, O, Ca, In, La, Ce, Pr und Bi bei der Neutronenbeugung [9].

Element	mittlere Streulänge [fm]
N	9,36
O	5,80
Ca	4,70
In	2,08
La	8,24
Ce	4,84
Pr	4,58
Bi	8,53

2.1.3 Rietveld-Verfeinerung

Für Strukturlösungen und -verfeinerungen an $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$ und $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ wurden Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten mit dem Programm Fullprof [P2] nach der Rietveld-Methode gemeinsam simultan verfeinert. Mit einer simultanen Verfeinerung der

¹Berlin Neutron Scattering Center (BENSC), Glienicke Str. 100, D-14109 Berlin.

²Ein Bewegen der Probe im Magnetfeld sollte verhindert werden (Probe im Messstrahl fixieren).

Daten aus beiden Beugungsexperimenten können die Lagen leichter neben schweren Elementen optimiert bestimmt werden. Einen Nachteil dieser Vorgehensweise stellt die Bestimmung der isotropen Auslenkungsparameter der Atome dar. Dies ist in den Beugungsexperimenten begründet. Während die Röntgenstrahlen an der Atomhülle gebeugt werden, findet die Streuung der Neutronen am Atomkern statt. Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus den unterschiedlichen Messbedingungen (Temperatur, Dauer, Datenmenge) der Analysemethoden.

Pulveraufnahmen eines polykristallinen Materials können sowohl für Röntgen- als auch für Neutronenbeugungsmethoden als eine Überlagerung individueller Reflexprofile betrachtet werden. Die Braggintensität I_K (K steht für die Millerschen Indizes h, k und l) ist proportional zu der integrierten Fläche eines jeden Reflexes. Die gemessenen Intensitätswerte y_{oi} (observed counts) der Punkte i summieren sich zu den Bragg-Intensitäten I_K . Bei Pulveraufnahmen können symmetrie- oder auflösungsbedingt individuelle Reflexe überlappen, die zur gemessenen Intensität y_{oi} an einem beliebigen Punkt i beitragen. Die Rietveld-Verfeinerung beruht auf einer Angleichung der berechneten Intensitäten y_{ci} an die beobachteten Intensitäten y_{oi} nach der Methode kleinster Fehlerquadrate (least squares) und wird für jeden Messpunkt nach folgender Gleichung berechnet:

$$y_{ci} = S \cdot \sum_K L_K \cdot |F_K|^2 \cdot \phi \cdot (2\Theta_i - 2\Theta_K) \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E + y_{bi}$$

K : Millerschen Indizes h, k, l

S : Skalierungsfaktor

L_K : enthält Lorentz, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor

F_K : Strukturfaktor für den Braggreflex K

ϕ : Funktion für das gewählte Reflexprofil

P_K : Faktor für bevorzugte Orientierung

A : Absorptionsfaktor

S_r : Faktor für Oberflächenrauhigkeit

E : Extinktionskoeffizient

y_{bi} : Untergrundintensität am i -ten Messpunkt, verfeinerbar über die Untergrundfunktion:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \cdot \left[\left(\frac{2\Theta_i}{B_p} \right) - 1 \right]^m$$

B_p : Ursprung der Untergrundfunktion

B_m : verfeinerbare Polynomglieder

Im Verfeinerungsprozess nach den kleinsten Fehlerquadraten wird die Größe S_y (definiert als Summe über alle Datenpunkte) nach folgender Gleichung minimiert:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2$$

In der Rietveld-Verfeinerung werden die verfeinerbaren Parameter variiert, bis eine Übereinstimmung von berechnetem und gemessenem Profil erreicht ist, d. h. die Funktion S_y in einem globalen Minimum liegt. Die relevanten Übereinstimmungskriterien für eine Strukturlösung basierend auf der Rietveld-Methode sind:

- Profilübereinstimmungsindex R_p (Pattern- R -Faktor) und der gewichtete Profilübereinstimmungsindex R_{wp} :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i |y_{oi} - y_{bi}|} \qquad R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{bi})^2} \right]^{1/2}$$

w_i : Gewichtung der Messpunkte ($1/y_i$)

- Strukturfaktor- R_F -Wert und der R_{Bragg} -Wert:

$$R_F = \frac{\sum_K \left| \sqrt{I_K(\text{"obs"})} - \sqrt{I_K(\text{"calc"})} \right|}{\sum_K \sqrt{I_K(\text{"obs"})}} \qquad R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_K |I_K(\text{"obs"}) - I_K(\text{"calc"})|}{\sum_K I_K(\text{"obs"})}$$

I_K : integrierten Intensitäten des Reflexes K

- Erwartungswert R_{exp} (theoretische minimale Wert für R_{wp}):

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_{oi})^2}}$$

N : Anzahl der Messpunkte

P : Parameter

C : angewendete Restriktionen

- Gütekriterium „ S^c “ (goodness-of-fit index, GOF)

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{(N - P + C)} \right]^{1/2}$$

- Durban-Watson Statistik „ d^c “, statistisch fundierter Übereinstimmungsfaktor

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\Delta \left(\prod_i^N y_i \right)^2}; \quad \Delta y_i = (y_{oi} - y_{ci})$$

2.1.4 Röntgenbeugung am Einkristall

Zur röntgenographischen Untersuchung geeignete Einkristalle wurden unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe eines Stereomikroskops isoliert, in Glaskapillaren ($d_{\text{au\ss}en} = 0,3$ mm, Firma Hilgenberg) überführt, mit Binder fixiert und diese mit einem Zwei-Komponenten-Kleber versiegelt. Zur Strukturbestimmung wurden die Einkristalle auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (RIGAKU ACF-7, CCD; MPI CPfS oder Oxford-Diffraction *EXCALIBUR* 3 mit CCD-Detector; TU München) justiert und mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung gemessen. Absorptionskorrekturen wurden entweder semiempirisch durch Ψ -Scan (RIGAKU ACF-7) oder numerisch über indizierte Kristallflächen (Oxford-Diffraction *EXCALIBUR* 3) durchgeführt. Die Raumgruppe wurde mit dem Programmsystem XPREP bestimmt [P3]. Die Strukturlösungen erfolgten mit SHELXS, Strukturverfeinerungen mit dem Programmsystem SHELXL-97 [P4].

2.1.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Zur Bestimmung der Elektronenkonfiguration der Seltenerdmetalle in den Verbindungen $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ und $(\text{EuCa}_2\text{N}_{0,74}\text{O}_{0,04})\text{Sn}$ wurden Röntgenabsorptionsspektren (XAS \equiv X-Ray Absorption Spectroscopy) an den Messstrecken E4 und A1 am DESY (HASYLAB) mit Synchrotronstrahlung aufgenommen. Die Proben (12,5 mg) wurden mit je 80 mg B_4C vermengt und in mit Indiumdichtungen versehenen Stahlkapseln mit Be-Fenster gefüllt. Die Röntgenabsorptionsspektren wurden mittels einer Geradengleichung approximiert und anschließend auf 1 normiert. Die Auswertung des Röntgenabsorptionsspektrums von $(\text{EuCa}_2\text{N}_{0,74}\text{O}_{0,04})\text{Sn}$ erfolgte mit dem Programm WINXAS [P5]. Das berechnete Spektrum

wurde durch Kombination von zwei arc-tan und zwei Gaussfunktionen dem gemessenen Röntgenabsorptionsspektrum angefügt. Die Anteile von zweiwertigen und dreiwertigen Europium werden aus dem Verhältnis der Flächen der Gausskurven erhalten.

2.1.6 EDX – Energiedispersive Röntgenanalyse

An Kristallen erfolgte eine energiedispersive Röntgenanalyse zur Untersuchung der schweren Elemente. Zur rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung wurden Einkristalle oder Kristallagglomerate unter Schutzgasatmosphäre (in einer Handschuhbox) auf einen Probenträger aus Aluminium³ fixiert. Mit dieser Analysemethode können alle Elemente größer Ordnungszahl 11 aufgrund ihrer charakteristischen Röntgenspektren detektiert werden. Die quantitative Bestimmung der Elemente wird mit abnehmender Ordnungszahl zunehmend schwierig. Die Messungen sind daher halbquantitativ, gestatteten dennoch eine Aussage über die Zusammensetzung der Verbindungen. Für die Analyse stand ein Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM-5900 LV zur Verfügung.

2.1.7 Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Zur Bestimmung von Temperaturprogrammen für die gezielte Präparation von Eu_8In_3 , $(\text{R}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ $R = \text{La-Yb}$ und zur Untersuchung von Phasenumwandlungen wurden DTA/TG-Analysen durchgeführt. Thermoanalytische Untersuchungen unter dynamischen Stickstoff- oder Argonstrom wurden mit einem Gerät STA 409 der Firma Netzsch (Thermoelement Typ S, max. Temperatur 1600°C) durchgeführt. Proben und Referenz (leerer Tiegel) wurden in Tiegeln aus Korund gemessen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programmsystem Proteus Analysis der Firma Netzsch [P6].

2.1.8 Elementaranalysen

Der Gehalt von Stickstoff und Sauerstoff wurde nach dem Trägergas-Heißextraktions-Verfahren an einem Stickstoff/Sauerstoff-Analysator⁴ simultan bestimmt. Für die Untersuchung wurden in der Handschuhbox je drei Zinnkapseln (0,4 ml; 165 mg) mit circa

³Der Probenträger war mit einem elektrisch leitenden Klebeband bespannt.

⁴LECO TC 436 DR mit Elektrodenofen EF 500, zwei Infrarot-Messzellen für niedrige und hohe Sauerstoffkonzentrationen und einer Wärmeleitfähigkeitszelle für die Stickstoffbestimmung

20 mg Probe eingewogen und verschlossen. Die Verbindungen wurden unter Zusatz schmelzbildender Additive im mit Heliumgas umströmten Graphittiegel aufgeheizt ($T_{\max} = 3300 \text{ K}$). Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes erfolgte über Infrarotdetektion von CO und CO₂, während der Stickstoffgehalt mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren analysiert wurde. Die Kalibrierung erfolgte an einem zur Verfügung stehenden Standard (Si₄N₃) oder Stickstoff-Gas-Dosierung.

2.1.9 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Röntgenographisch einphasige Proben wurden in mit Kleber versiegelten Polycarbonatkapseln (zentriert in einem PVC-Strohalm) an einem SQUID-Magnetometer MPMS-XL5 der Firma Quantum Design gemessen. Die Magnetisierung erfolgte bei verschiedenen Feldern ($0 \leq H \leq 50 \text{ kOe}$) im Temperaturbereich von $2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$.

2.1.10 Messungen von elektrischen Widerständen

Die Messungen des elektrischen Widerstands an gepressten Pulvern wurden in einer Saphirmatrizenzelle nach der van-der-Pauw-Methode im Temperaturbereich zwischen $3,8 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ durchgeführt. Für die Vierpolanordnung gilt eine Messung der Spannung ohne strombedingten Spannungsabfall und Einflüsse von Übergangswiderständen. Die Kontakte wurden mit kleinen in die Probe gedrückten Pt-Kugeln hergestellt. Die Widerstandsmessung erfolgte mit Gleichspannung und bei konstantem Strom. Nachteil der Messung an gepressten Pulvern gegenüber einer Messung am Einkristall sind folgende:

- keine Messung entlang einer Vorzugsrichtung (kristallographischen Achse) möglich
- kleine Körnung und damit eine große Oberfläche, auf der Spuren einer zweiten Phase liegen können (wird die Verbindung oder die Verunreinigung gemessen)
- unbekanntes Packungsdichte der Körner (Lücken zwischen Körnern)

2.2 Apparaturen zur Präparation

2.2.1 Lichtbogenofen

Für das Aufschmelzen der Edukte sowie das Verschweißen von Ta- und Ni-Ampullen wurde ein Lichtbogenofen 5S/A38042-A (Abbildung siehe 2.1) der Firma CENTORR Vacuum Industries mit Wasserkühlung verwendet. Dieser war vollständig in einer Handschuhbox integriert.

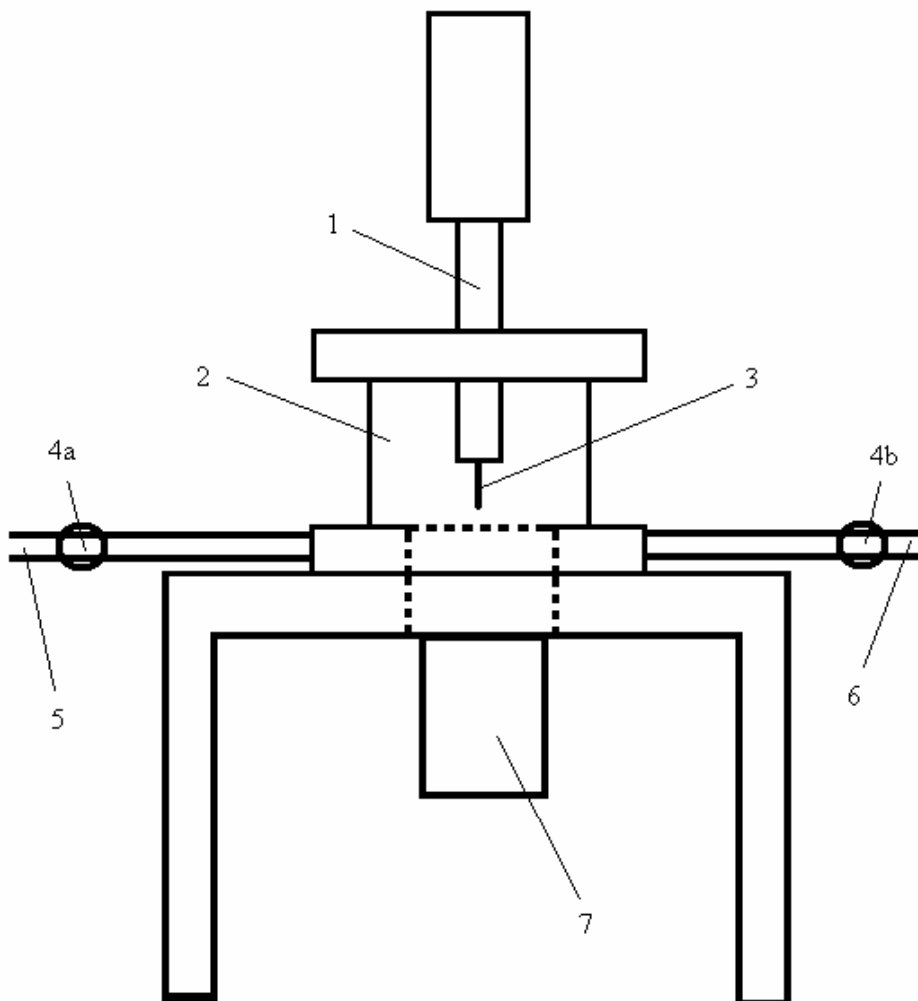


Abbildung 2.1: Skizze eines Lichtbogenofens: Kupferhalterung der Wolframelektrode (1); Quarzglaswandung (2); Wolframelektrode (3); Nadelventile (4a, 4b); Vakuumananschluß (5); Gaszufuhr für Ar oder N₂ (6); Kupfertarget (7).

2.2.2 Röhrenofen

Die Darstellung der ternären und quaternären Produkte erfolgte im Röhrenofen (maximale Betriebstemperatur 1370 K, Widerstandsheizung). Die Steuerung der Röhrenöfen erfolgte durch Temperaturregler der Firma Eurotherm. Die Apparatur verfügt über Anschlüsse zu einem Vakuumpumpstand, sowie zur Versorgung mit einem Wahlgas (Argon, Stickstoff). Der Gasstrom kann mit Hilfe eines Nadelventils reguliert werden. Die Darstellung der Nitride erfolgte in Quarzrohren, die mit einer Glaskappe verschlossen wurden (siehe Abb. 2.2). Die Glaskappe verfügt über einen verschließbaren Gaseinlass (Anschluss an Gasleitung) sowie einen Gasauslass. Der Gasauslass wurde mit einem Mineralöl gefüllten Blasenähler versehen zur Bestimmung des Gasstromes. Da abdampfendes Calcium und Seltenerdmetall eine Kristallisation im Quarzglas hervorrufen kann, welche zu einer schnellen Zerstörung der Apparatur führen, wurden die Reaktionstiegel (Nb, W oder Ta) durch ein Edelstahlrohr separiert.

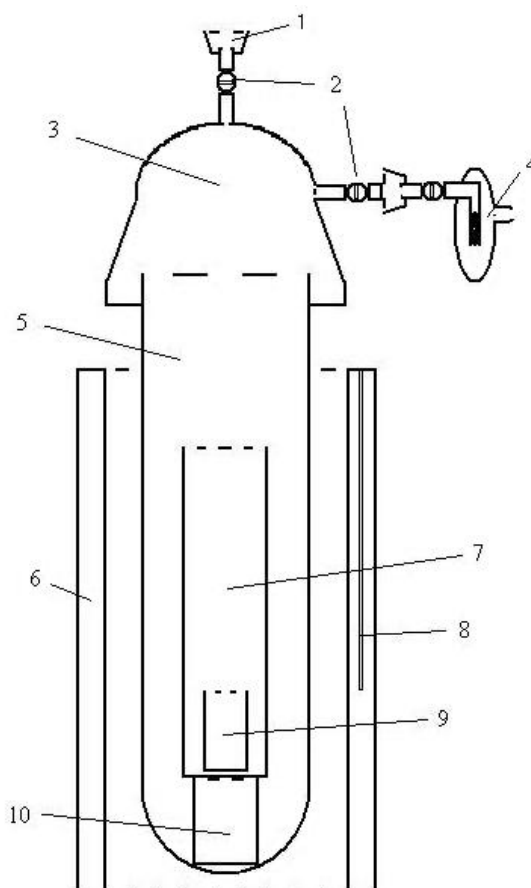


Abbildung 2.2: Skizze eines Röhrenofens und der Aufbau des Reaktionsrohres: Schliff NS 14 (1); Glashähne (2); Schliffkappe (3); Blasenähler (4); Quarzrohr (5, $l = 40$ cm, $d = 4$ cm) mit NS45, Ofen (6); Edelstahlrohr (7); Thermoelement (8, Pt-Pt/Rh); Reaktionstiegel (9, aus Wolfram oder Niob); Korundtiegel (10).

2.2.3 Hochfrequenz-Induktionsofen

Die in eine Handschuhbox integrierte Apparatur (siehe Abbildung 2.3, Modell TIG 5/300, Firma HÜTTINGER, Spulendurchmesser 4 cm, 5 Windungen) wurde für die Umsetzung von Seltenerdmetallen unter Stickstoffatmosphäre zu den binären Seltenerdmetallnitriden, sowie zur Reinigung der Tiegel von Oxiden und Nitriden der Tiegelmaterialien Wolfram, Tantal, Niob unter dynamischem Vakuum verwendet. In Höhe der Spule wurden die Metalltiegel ausgerichtet. Der direkte Kontakt zwischen Quarzrohr und Metall wurde durch einen darunter positionierten Korund-Tiegel vermieden.

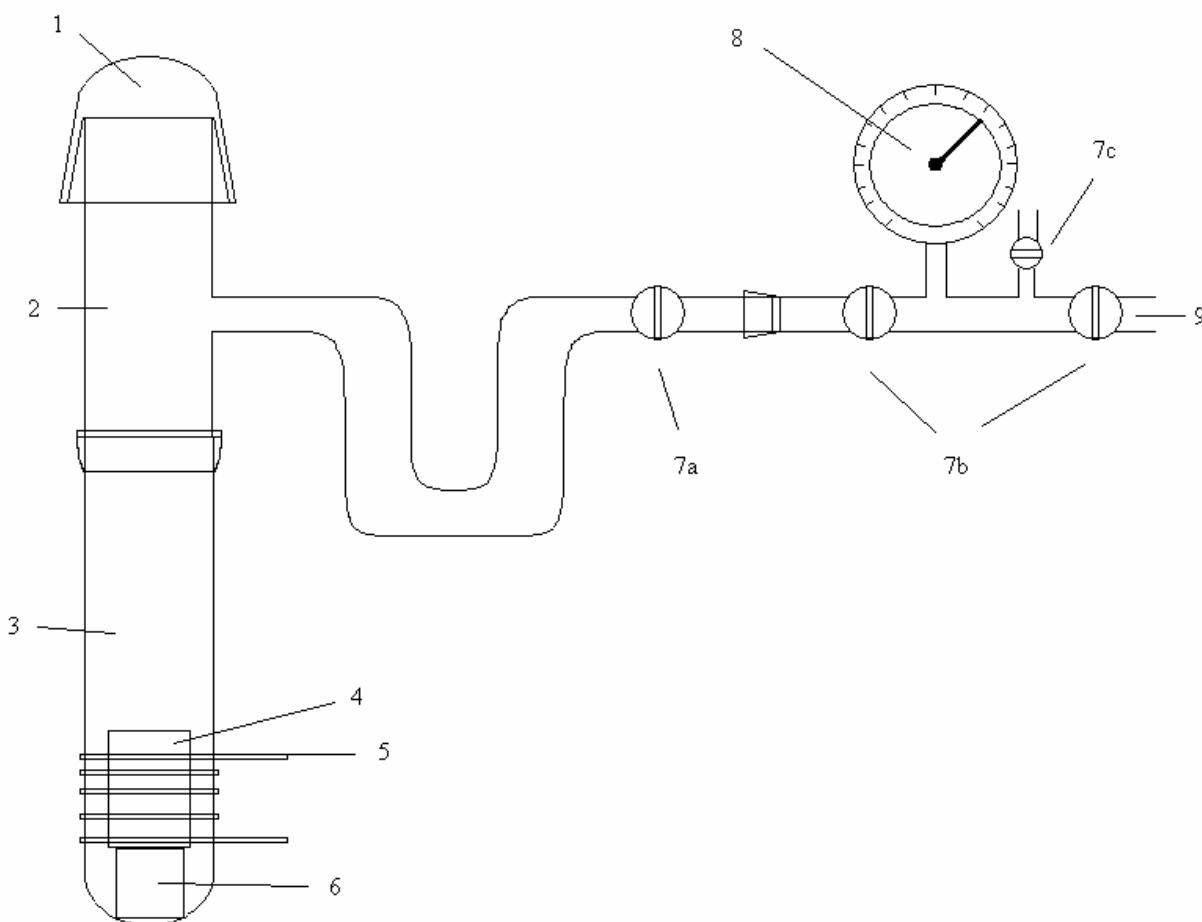


Abbildung 2.3: Skizze der Apparatur im Hochfrequenzofen: Verschlusskappe NS 29 als Überdruckventil nicht gesichert (1); U-Rohrstück (2, NS 29, NS 14); Quarzrohr (3, $d = 20$ mm); Metalltiegel (4, Wolfram, Tantal, Niob), wassergekühlte Kupferspirale der Induktionsheizung (5); Korundtiegel (6); Glashahn (7a); Reduzierventile (7b); Nadelreduzierventil für die Gaszufuhr (7c); Manometer (8); Vakuumanlass (9).

2.3 Darstellung der Verbindungen

Sowohl die Edukte als auch die Produkte sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Alle präparativen Arbeiten wurden daher ausschließlich in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox (MBraun) durchgeführt ($p(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) < 0,1 \text{ ppm}$). Argon (Reinheit 4.6 Firma Air Liquid, später Westfalen) und das zur Synthese verwendete Gas Stickstoff (Reinheit 5.0 Firma Air Liquid, später Westfalen) wurden über einem Molekularsieb (Merck, Porengröße 4 Å) getrocknet und mit einem BTS-Katalysator (Merck) von Sauerstoffresten befreit.

2.3.1 Darstellung binärer Seltenerdmetallnitride

Die binären Seltenerdmetallnitride RN mit $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Eu}$ wurden zur Darstellung der Verbindungen $(R_x\text{Ca}_{3-x}\text{N}_y)E$ mit $E = \text{Sn, In}$ verwendet. Die Synthese von RN erfolgte im Hochfrequenz-Induktionsofen. Klein geschnittene Stücke der Seltenerdmetalle wurden in einen Metalltiegel (Nb, W, oder Ta) gegeben und diese mittels Induktion langsam unter Stickstoffatmosphäre (Druck ca. 0,8 bar) aufgeheizt. Die Temperatur wurde weiter erhöht (oberhalb des Smp. der Seltenerdmetalle), nachdem ein deutlicher Druckabfall zu erkennen war. Anschließend wurde das Produkt in einem Porzellanmörser verrieben. Die Darstellung der Seltenerdmetallnitride wird durch ein Erhitzen der Probe (1173 K, Dauer 6h) unter quasistationärer Stickstoffatmosphäre im Röhrenofen abgeschlossen.

3 Die ternären/quaternären Verbindungen ($R_xCa_{3-x}N_y$)E mit $E = \text{In, Sn}$

3.1 Einführung

Eine Vielzahl von Verbindungen kristallisiert in der Struktur des kubischen Perowskit (siehe Abb. 3.1) oder in Verzerrungs-/Stapelvarianten AMX_3 davon. Mit der Verbindungsklasse Perowskit der allgemeinen Zusammensetzung AMX_3 wird das Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung von X und A verbunden, in der $\frac{1}{4}$ der Oktaederlücken durch M besetzt sind (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$).

In der Struktur des kubischen Perowskit sind die hexagonalen Schichten AX_3 in der Stapelabfolge ...ABC... angeordnet. In dieser Anordnung liegt ein dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter MX_6 -Oktaeder vor. A wird von X 12-fach in der geometrischen Form eines Kuboktaeders koordiniert. X wird durch A planar und durch M linear koordiniert.

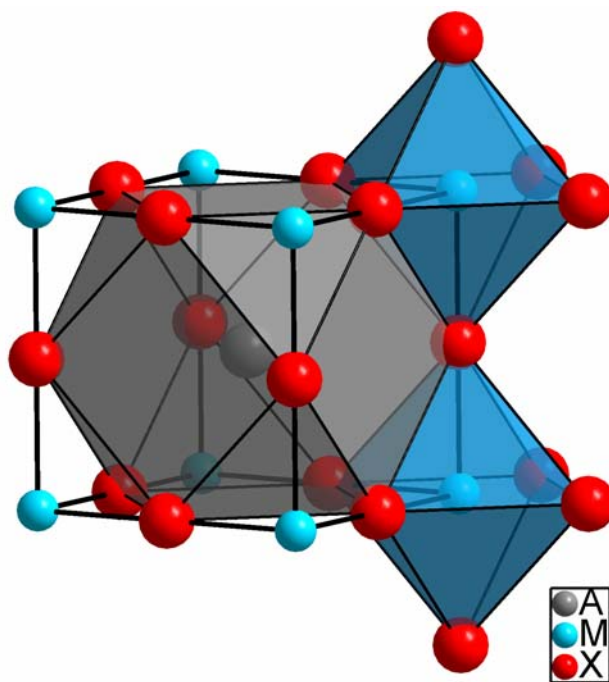


Abbildung 3.1: Die Struktur des kubischen Perowskit AMX_3 besteht aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung AX_3 in der $\frac{1}{4}$ der Oktaederlücken von M -Ionen besetzt werden.

In hexagonalen/trigonalen Stapelvarianten des Perowskit führt die AX_3 -Schichtenabfolge sowohl zu ecken- als auch zu flächenverknüpften MX_3 -Oktaedern. Weiterhin liegen in

hexagonalen/trigonalen Stapelvarianten des Perowskit AX_{12} -Antikuboktaeder vor⁵. Diese Strukturen werden in der Literatur durch Abkürzungen bezeichnet, die die Zahl der Schichten pro Elementarzelle und die zugehörige Zentrierung wiedergeben. Für eine gegebene Zusammensetzung ist die Kristallstruktur von den gewählten Synthesebedingungen (Temperatur und Druck, Flux) abhängig⁶. Für Verbindungen der Zusammensetzung AMX_3 mit $A = Ba$; $M = Mn, Ru, Ti$ und $X = O$ existieren z.B. mehrere polymorphe Formen [10 – 20].

Den bekannten Nitriden mit inverser Perowskit-Struktur konnte bis vor wenigen Jahren eine derartige Strukturvielfalt nicht zugeordnet werden. Die größte Mannigfaltigkeit inverser Perowskit-Strukturen besteht nach bisherigen Erkenntnissen für Nitride, die ein Erdalkalimetall als Hauptkomponente enthalten. Es wurde über Nitrid-Verbindungen berichtet, die entweder als kubischer Perowskit oder als orthorhombische Verzerrungsvariante (Raumgruppe: $Pnma$) davon kristallisieren: $(Ca_3N)E$ mit $E = Tl, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi$ und Au [21 – 23]. Diesen Arbeiten folgten Veröffentlichungen zu den kubischen Perowskiten $(Mg_3N)E$ ($E = As$ und Sb) [24]. Eigene Forschungsarbeiten zu ternären Nitriden der Perowskit-Struktur mit Erdalkalimetallen informieren über $(A_3N_x)E$ mit $A = Ba, Sr$ und $E = Sn, Pb$ ($x = 0,66-0,82$), Sb, Bi ($x = 1$) [2; 8]. Die Verbindungen $(Ba_3N_x)E$ und $(Sr_3N_x)E$ ($E = Sn, Pb$) kristallisieren kubisch ($Pm\bar{3}m$) und weisen ein Stickstoffdefizit auf. $(Sr_3N)E$ mit $E = Sb, Bi$ kristallisieren ebenfalls kubisch, die Ba-Verbindungen für $E = Sb, Bi$ in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ ($BaNiO_3$ -Typ: 2H-Perowskit). Über eine Teilsubstitution Sr^{2+}/Ba^{2+} in den quaternären Systemen $(Ba_xSr_{3-x}N)E$ ($E = Sb, Bi$) wurden Stapelvarianten 4H und 9R des inversen Perowskit erhalten [1]. $(Ba_xSr_{3-x}N)E$ mit $E = Sb, Bi$ weisen das Verhalten diamagnetischer Halbleiter auf. Verbindungen $(Ba_3N_x)E$ und $(Sr_3N_x)E$ ($E = Sn, Pb$) wurden als intrinsische Metalle mit nahezu temperaturunabhängigen paramagnetischen Verhalten beschrieben.

Inverse Perowskite der Zusammensetzung $(R_3N_y)E$ mit $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ und $E = Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb$ kristallisieren im Raumgruppentyp $Pm\bar{3}m$ [5; 25 – 28]. Über Verzerrungs-/Stapelvarianten des inversen Perowskit mit Seltenerdmetallen wurde bisher nicht berichtet. Niewa et al. berichteten über inverse kubische Perowskite der generellen Zusammensetzung $(R_3N_y)E$ mit $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, E = Sn, In$ und $0,9 \leq y \leq 1$ [5; 6]. Widerstandsmessungen belegen metallisches Verhalten für diese Verbindungen. Außerdem weisen diese Verbindungen mit Ausnahme der Lanthanverbindung (Pauli-

⁵Mit Ausnahme des Perowskit mit der Stapelabfolge ...AB... existieren Kuboktaeder und Antikuboktaeder in den Strukturen nebeneinander vor.

⁶Nur eine Kristallstruktur kann unter einer gegebenen Synthesebedingung thermodynamisch stabil sein.

Paramagnetismus) auf antiferromagnetisches Verhalten bei tiefen Temperaturen hin. Diese Verbindungen durchlaufen komplexe metamagnetische Übergänge. Die Untersuchungen zum metamagnetischen Verhalten der Verbindungen $(R_3N)E$ sind noch nicht abgeschlossen. Mit bekannten Modellen der magnetischen Ordnung sind diese metamagnetischen Übergänge nicht zu erklären. Mit dem Ziel ein valides Modell für die mehrstufigen metamagnetischen Übergänge der metallreichen Perowskite $(R_3N)E$ mit $E = \text{Al, Ga, In, Sn}$ zu erstellen, wurden nun repräsentativ an der Phase $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ Neutronenbeugungsmessungen bei unterschiedlichen äußeren angelegten Magnetfeldern und Temperaturen durchgeführt.

Strukturen als auch physikalische Eigenschaften von Perowskit-Nitriden in denen partiell Erdalkali- gegen Seltenerdmetallionen substituiert $(A_xR_{3-x}N_y)\text{Sn}$ werden, sind bislang nicht untersucht.

Analog zum quaternären System $(A/R_3N_y)\text{Sn}$ sind Verbindungen, in denen das Seltenerdmetallion partiell gegen ein Erdalkalimetallion $(A/R_3N_y)\text{In}$ substituiert wird, noch nicht bekannt. Anders als bei den Perowskiten der Zusammensetzung $(A/R_3N_y)\text{Sn}$ konnten bislang nur die ternären Perowskite $(R_3N_y)\text{In}$ von Kirchner et al. dargestellt werden. Versuche die Verbindungen $(A_3N_y)\text{In}$ zu synthetisieren führten zu den Phasen $(A_{19}N_7)[\text{In}_4]_2$ und $(A_4N)[\text{In}_2]$ [29].

3.2 Darstellung der Verbindungen

Basierend auf dem Kenntnisstand von M. Kirchner [6] wurden für die Darstellung einphasiger Verbindungen der Zusammensetzung $(R_xCa_{3-x}N_y)E$ die Elemente Ca, R ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Eu, Yb}$) und E ($E = \text{Sn, In}$) mit dem binären Seltenerdmetallnitrid im entsprechendem stöchiometrischen Verhältnis $R : E : RN = 2 : 1 : 1$ im Lichtbogenofen unter Argonatmosphäre zusammengeschmolzen und anschließend in einer Tantalampulle erhitzt. Während des Tempervorgangs befand sich die Tantalampulle unter quasistationärer Argonatmosphäre in einem Röhrenofen (Apparatur siehe Abb. 2.2, Temperaturprogramm siehe Anhang A). Differenziert erfolgte die Synthese von $(Eu_3N_y)Sn$. Aufgrund der möglichen Valenzzustände Eu^{2+}/Eu^{3+} wurde das Verhältnis $Eu : EuN$ zu Gunsten von Eu verschoben (molares Verhältnis der Ausgangsstoffe: 2,3 Eu : 0,7 EuN : 1 Sn; $2\frac{1}{3}$ Eu : $\frac{2}{3}$ EuN : Sn), um analog zu den $(EA_3N_{\frac{2}{3}})Sn$ [8] die Bildung von $(Eu_3N_{\frac{2}{3}})Sn$ zu erreichen.

3.3 Metamagnetismus von (Ce₃N)In

Zur Erstellung eines Modells der magnetischen Struktur des metallreichen Perowskit (Ce₃N)In wurden Neutronenbeugungsexperimente unterhalb der Néel-Temperatur von $T_N = 9$ K durchgeführt. Die Probe (Ce₃N)In wurde auf ihre Reinheit mittels Röntgenpulver- und Neutronenpulverdiffraktometrie (Messung bei Zimmertemperatur) überprüft. Für die kubische Elementarzelle mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ der neuen Probe wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ein Gitterparameter $a = 504,16(4)$ pm (Literaturwert (Ce₃N_{0,92(1)})In Gitterparameter $a = 504,89(2)$ pm [5]) bestimmt. Die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Phase stimmen mit denen aus der Literatur überein.

3.3.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie an (Ce₃N)In

Das Röntgenabsorptionsspektrum der Verbindung (Ce₃N)In enthält ein Signal bei 5725 eV (siehe Abb. 3.2).

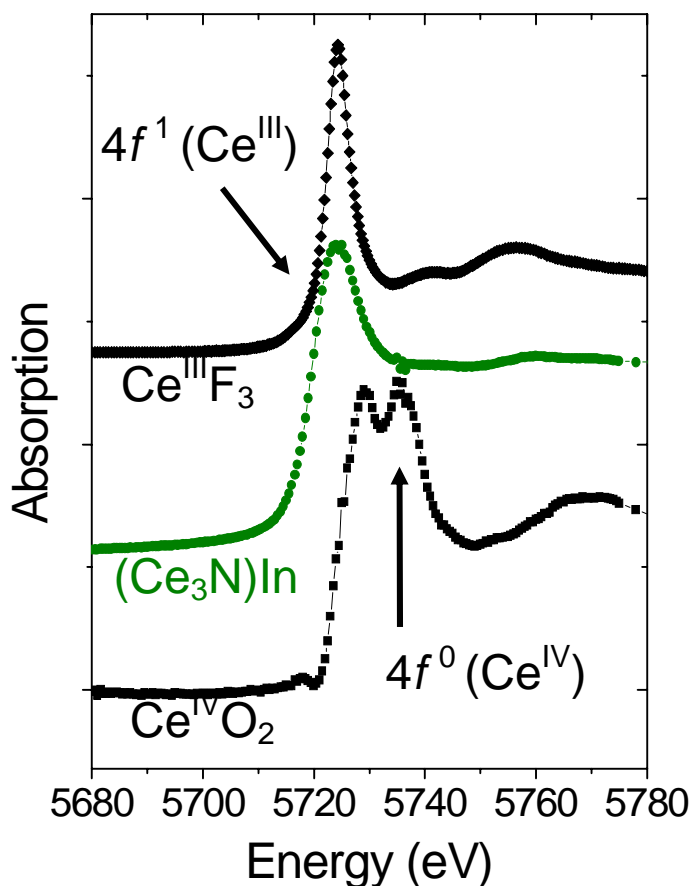


Abbildung 3.2: XAS-Spektrum an der Ce-L_{III} Kante von (Ce₃N)In, zum Vergleich die Spektren von CeF₃ und CeO₂.

Als Referenzen wurden CeF₃ und CeO₂ gemessen. Für eine Verbindung, in der Cer als Ce⁴⁺ vorliegt, sind zwei Signale zu erwarten. Die Maxima der beiden Peaks liegen außerdem in einem höheren Energiebereich [30; 31]. Das Spektrum weist auf die dreiwertige Valenz von Ce in (Ce₃N)In ohne einen messbaren Anteil von 4f⁰ des Ce hin [5].

3.3.2 Magnetische Suszeptibilität der Verbindung (Ce₃N)In

Die magnetischen Eigenschaften der metallischen Verbindung (Ce₃N)In werden vom magnetischen Moment der Ce³⁺-Ionen dominiert. Das magnetische Verhalten der Phase kann oberhalb von 100 K näherungsweise mit dem Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden (siehe Abb. 3.3).

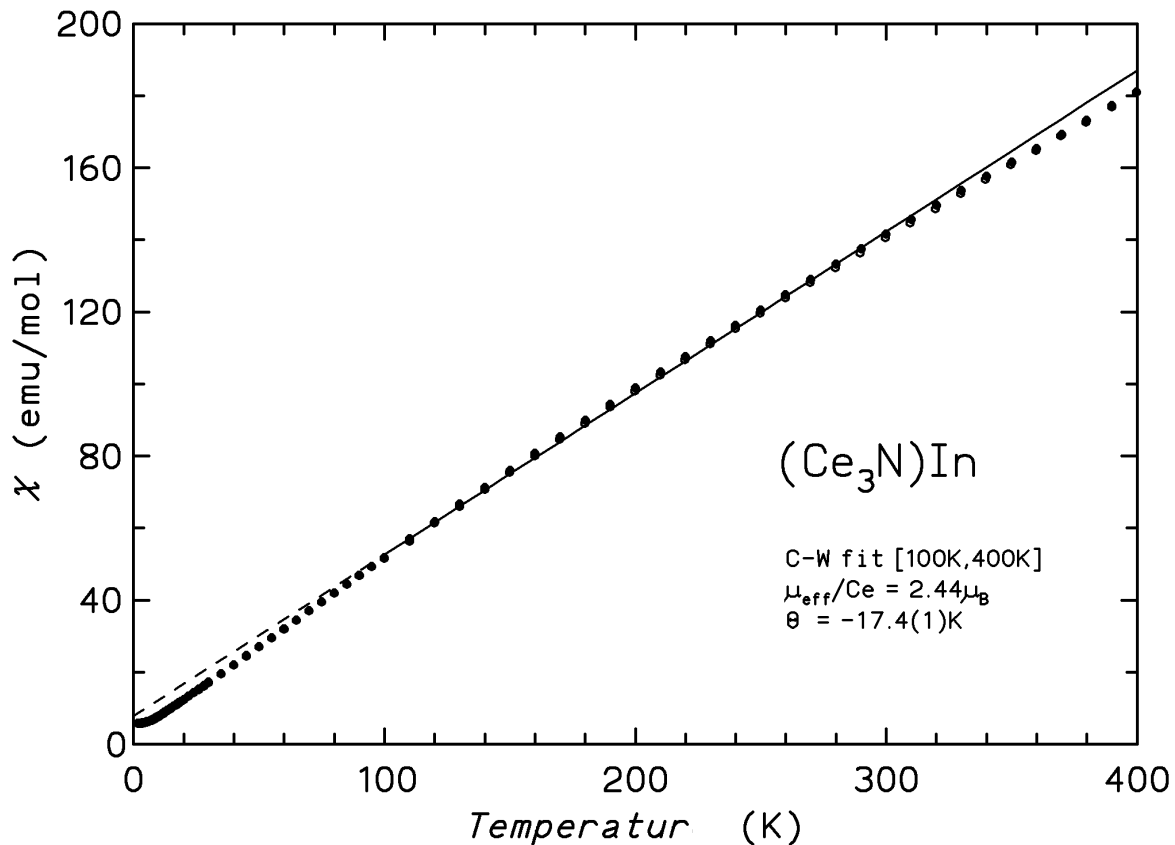


Abbildung 3.3: Inverse magnetische Suszeptibilität von (Ce₃N)In, die Gerade angepasst an die Kurve oberhalb $T=100$ K beschreibt näherungsweise ein Verhalten, wie es nach dem Curie-Weiss-Gesetz zu erwarten wäre.

Demnach ergibt sich pro Ce-Atom der Verbindung (Ce₃N)In nach dem Curie-Weiss-Gesetz im Bereich von $100\text{ K} < T < 400\text{ K}$ ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}}/\text{Ce-Atom} = 2,44 \mu_{\text{B}}$

($\theta = -17(1)$ K), während für einen Temperaturbereich von $20 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$ eine Weiss'sche Konstante $\theta_{LT} = -5,4(1)$ K ermittelt wird. Der Kurvenverlauf von $\mu_{\text{eff}}(T)$ ist mit dem $^2F_{5/2}$ Grundzustand von $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ vereinbar. Damit wird das Ergebnis aus der XAS-Messung bestätigt.

Unterhalb einer Temperatur von $T_N = 9,0(2)$ K richten sich die auf den Ce-Atomen lokalisierten magnetischen Momenten antiferromagnetisch aus.

Messungen der Magnetisierung bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit vom angelegten magnetischen Feld zeigen ein metamagnetisches Verhalten von $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$. In Abbildung 3.4 ist die Magnetisierung pro Formeleinheit gegen das externe Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

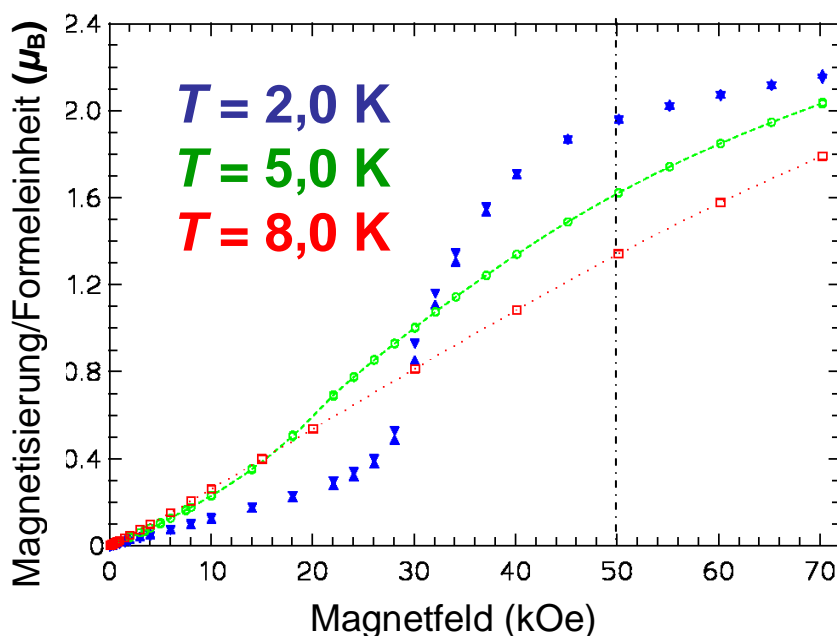


Abbildung 3.4: Magnetisierung pro Formeleinheit von $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ als Funktion des äußeren Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen (2 K, 5 K und 8 K).

Bei einer Temperatur von 2 K, die deutlich unter der Néel-Temperatur liegt, kann die Höhe der ersten Stufe bestimmt werden.

Diese beträgt etwa $\frac{1}{3}$ ($g_J J/3 = 2,14 \mu_B$) der zu erwartenden Sättigungsmagnetisierung $\mu_{\text{sat}} = g_J J = 3 * 15/7 \mu_B = 6,43 \mu_B$. Unter der Annahme, dass jede der Stufen metamagnetischer Umwandlungen gleich groß sind, wäre für $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ mit steigenden externen Magnetfeld die Sättigung nach 3 Stufen erreicht.

3.3.3 Magnetische Struktur

Zur Bestimmung eines Modells der magnetischen Struktur von $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ wurden Neutronenpulverdiffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen (1,8 K, 3 K, 6 K, 8 K, 10 K, 15 K und 300 K) in Abwesenheit eines externen magnetischen Feldes gemessen (siehe Abb. 3.5). In den Diffraktogrammen sind unterhalb der Néel-Temperatur ($T_N = 9 \text{ K}$) neben den Reflexen, die der Kernstruktur zuzuordnen sind, Reflexe der magnetischen Struktur zu erkennen. Die Intensität der Signale steigt mit abnehmender Temperatur.

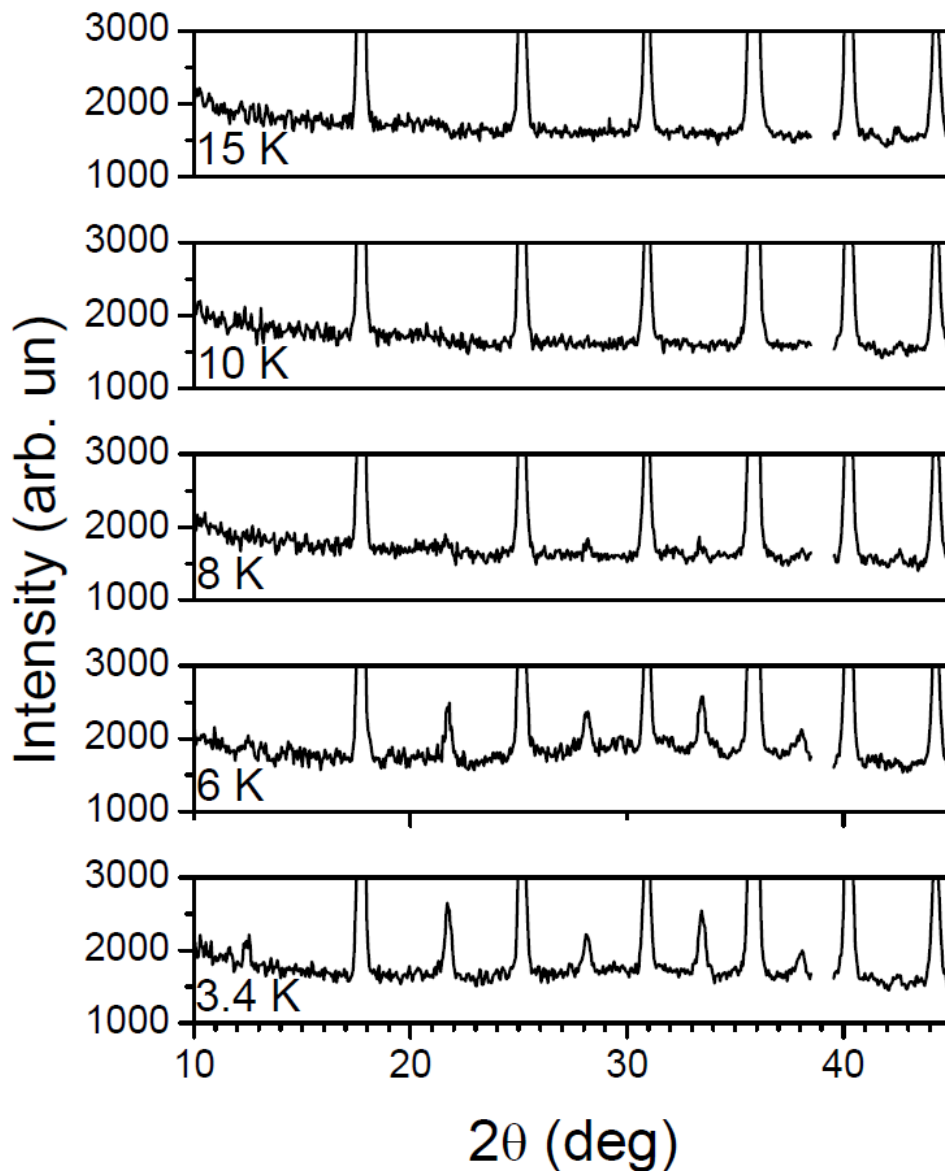


Abbildung 3.5: Neutronenbeugungsdiffraktogramme von $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ ($\lambda = 154,8 \text{ pm}$) bei verschiedenen Temperaturen. Die herausgeschnittenen Reflexe in den Diffraktogrammen stammen von der Kühlanlage.

Die antiferromagnetische Ordnung der Spins konnte durch Neutronenbeugungsexperimente, die unterhalb der Néel-Temperatur $T_N = 9$ K von $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ gemessen wurden, bestätigt werden – zusätzliche Reflexe in Neutronenbeugungsdiffraktogrammen mit $T < T_N$ konnten einem antiferromagnetischen Modell zugeordnet werden.

Der Propagationsvektor wurde zu $\mathbf{k}_{\text{mag}} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ bestimmt. Dies entspricht einer Verdoppelung der kubischen Elementarzelle in zwei Richtungen für die magnetische Struktur. Die magnetische Struktur wurde mit dem Programm Basireps [32] analysiert und alle möglichen symmetrie-erlaubten Spinkonfigurationen wurden durch Rietveld-Verfeinerungen geprüft. Die beste Strukturbeschreibung wird demnach für ein Modell erhalten, das die Orientierung der magnetischen Momente der Ce^{3+} ($4f^1$) Ionen mit drei magnetischen Teilstrukturen beschreibt. Diese sind jeweils parallel zu den kristallographischen Richtungsachsen ausgerichtet (in Abbildung 3.6 durch grüne, blaue und rote Pfeile markiert).

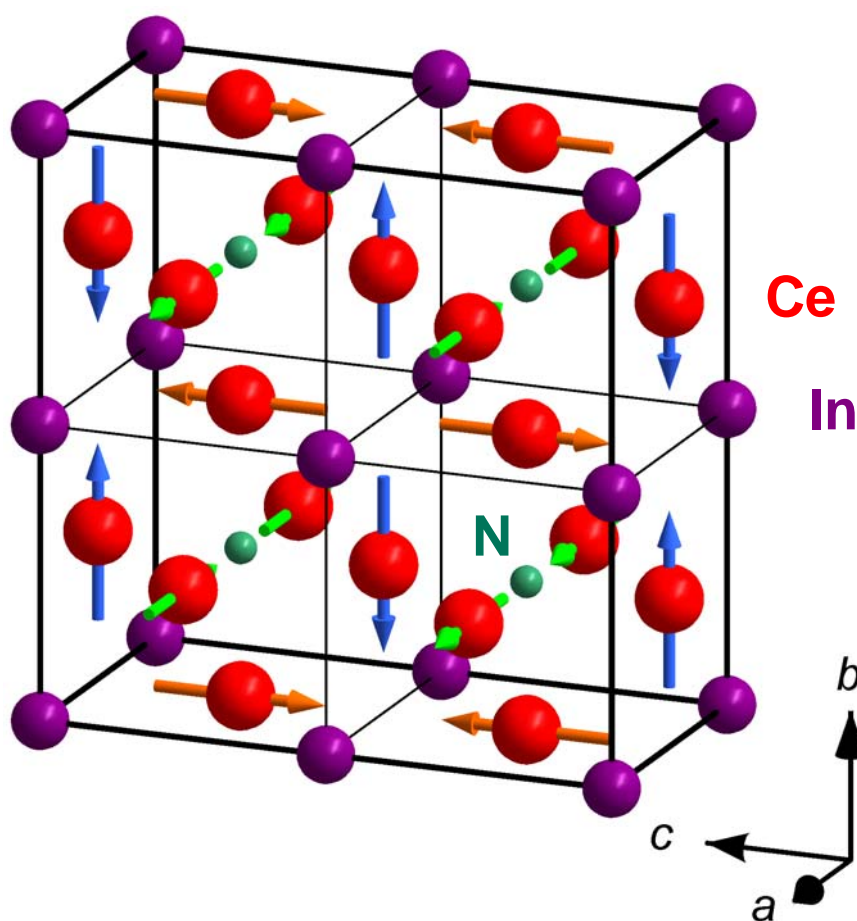


Abbildung 3.6: Magnetische Struktur von $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ ohne ein angelegtes äußeres Feld bei 1,8 K. N: grüne Kugeln, In: violette Kugeln, Ce: rote Kugeln durchzogen von Pfeilen, die die Vektoren der magnetischen Momente anzeigen. Alle magnetischen Vektoren sind parallel zu einer kristallographischen Achse orientiert.

Jede der drei Teilstrukturen ist in sich antiferromagnetisch geordnet, so dass das magnetische Gesamtmoment gleich null ist. Die Ausrichtung der magnetischen Momente parallel zu [010] und [001] führen zu einer Verdoppelung der Elementarzelle, um die magnetische Struktur in einer Einheitszelle beschreiben zu können. Die dritte Teilstruktur enthält ferromagnetische Beiträge in Richtung [100], jedoch sind benachbarte Momente antiferromagnetisch angeordnet.

Die magnetische Struktur ist konsistent mit dem kristallographischen Raumgruppentyp $P2mm$, die über eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung von $Pm\bar{3}m$ über $Pmmm$ erreicht wird⁷. Das magnetische Moment pro Ce-Atom laut Rietveld-Verfeinerung, gemessen bei der niedrigsten Temperatur $T = 1,8$ K, beträgt $1,75(8) \mu_B$ (zum Vergleich: die freie Sättigungsmagnetisierung von Ce^{3+} ($4f^1$) für die erste Stufe beträgt $2,143 \mu_B$). Mit steigender Temperatur nimmt das magnetische Moment unterhalb der Néel-Temperatur ab ($1,28(2) \mu_B$ bei 3 K, $1,22(3) \mu_B$ bei 6 K und $0,68(3) \mu_B$ bei 8 K). Diese Reduzierung wird durch eine thermisch induzierte Unordnung der Spins auch unter $T_{Néel}$ verursacht.

3.3.4 Magnetische Struktur von (Ce₃N)In bei äußeren magnetischen Feldern

Zur Bestimmung des Einflusses eines äußeren magnetischen Feldes auf die magnetische Struktur von (Ce₃N)In wurden Neutronenbeugungsexperimente am ILL durchgeführt. In Abb. 3.7 bis 3.9 sind die Neutronenbeugungsdiffraktogramme von (Ce₃N)In abgebildet. Wie aus Abbildung 3.7 zu entnehmen ist, nehmen die Intensitäten der Reflexe, die die magnetische Struktur von (Ce₃N)In indizieren, mit steigendem äußerem Magnetfeld ab. Dies trifft jedoch nur auf die Reflexe bei 26° , 47° und 57° zu. Die Intensitäten der Reflexe bei 35° , 41° und 70° bleiben unverändert (Messung bis 60 kOe bei $T = 2$ K). Die Intensität dieser Reflexe nimmt bei einem äußeren Magnetfeld von 60 kOe und steigender Temperatur ab (siehe Abbildung 3.8). Die Verfeinerung anhand der Reflexe für die magnetische Struktur deutet auf einen Propagationsvektor $\mathbf{k}_{mag} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ hin, analog zu den Messungen ohne äußeres Magnetfeld. Die Ausrichtung der Spins konnte noch nicht bestimmt werden.

⁷Gruppe-Untergruppe-Beziehung: $Pm\bar{3}m \xrightarrow{i3} P4/mmm \xrightarrow{i2} Pmmm \xrightarrow{i2} P2mm$ ($i \equiv$ translationsgleich).

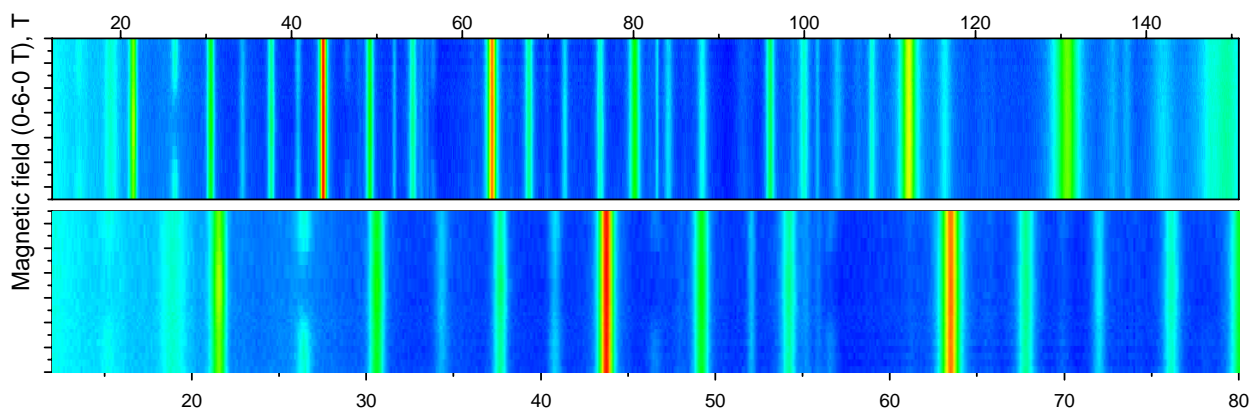


Abbildung 3.7: Neutronenbeugungsdiffraktogramm von $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ bei verschiedenen angelegten äußeren Feldern (0 bis 6 T) und $T = 2$ K. Im Diagramm ist der Beugungswinkel 2θ gegen das magnetische Feld aufgetragen. Die Intensität der Reflexe ergibt sich aus der Färbung.

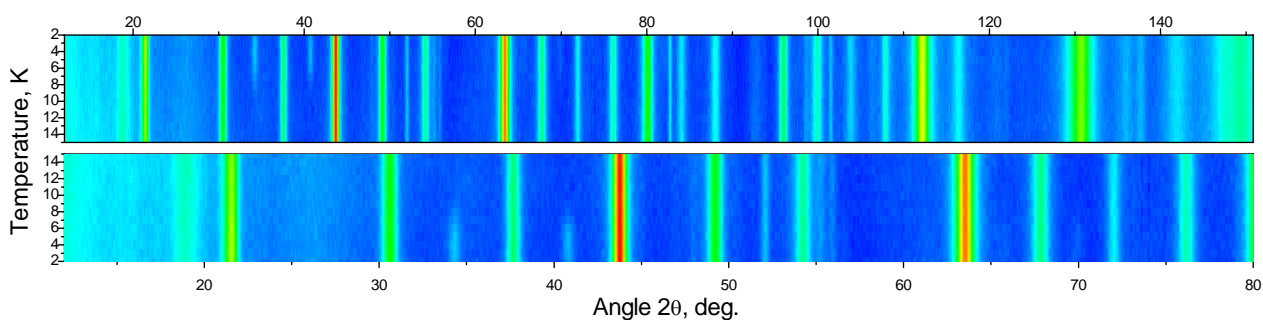


Abbildung 3.8: Neutronenbeugungsdiffraktogramm von $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 2 und 14 K) und einem magnetischen Feld $B = 6$ Tesla. Im Diagramm ist der Beugungswinkel 2θ gegen die Temperatur aufgetragen. Die Intensität der Reflexe ergibt sich aus der Färbung.

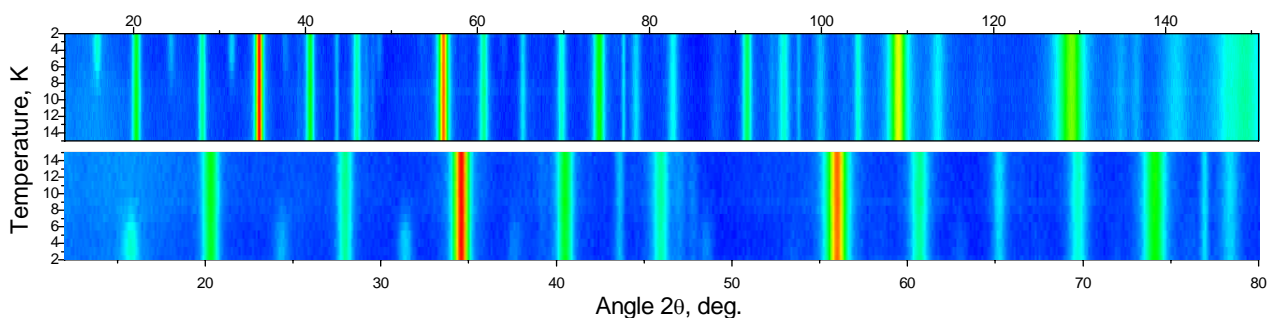


Abbildung 3.9: Neutronenbeugungsdiffraktogramm von $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$ bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 2 und 14 K) ohne ein angelegtes äußeres Feld. Im Diagramm ist der Beugungswinkel 2θ gegen die Temperatur aufgetragen. Die Intensität der Reflexe ergibt sich aus der Färbung.

Die Auswertung der Neutronenbeugungsmessungen bei verschiedenen magnetischen Feldern und Temperaturen unterhalb der Néel-Temperatur ist nicht abgeschlossen.

3.4 Untersuchungen im quaternären System $(R_xCa_{3-x}N_y)In$

Verbindungen $(R_xCa_{3-x}N_y)In$ mit $R = La, Ce, Pr, Nd$, die in der Struktur des kubischen Perowskit kristallisieren, wurden durch Zusammenschmelzen der Metalle Ca und In mit dem Seltenerdmetallnitrid RN synthetisiert. Nach mehrmaligem Erhitzen in Ta-Ampullen bei 1323 K und Verreiben/Homogenisieren wurden diese als Hauptphasen erhalten.

Quaternäre metallreiche Phasen der Zusammensetzung $(R_xA_{19-x}N_7)[In_4]_2$ und $(R_xA_{4-x}N)[In_2]$, wie sie für das ternäre System $A-In-N$ bekannt sind, wurden nicht beobachtet. Neben weiteren Verunreinigungen, die keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten, enthielten diese Proben geringe Mengen $(Ca_4N)[In_2]$. In Tabelle 3.1 sind die Gitterparameter der Phasen $(R_xCa_{3-x}N_y)In$ aufgeführt (Röntgendiffraktogramme siehe Anhang B). In Abbildung 3.10 ist der Gitterparameter a gegen die Ionenradien nach Shannon/Prewitt aufgetragen [33].

Tab. 3.1: Gitterparameter a der Verbindungen $(R_xCa_{3-x}N_y)In$ mit $R = La, Ce, Pr$ und Nd . Zum Vergleich wurden die Gitterparameter a der ternären Verbindungen $(La_3N)In$, $(Ce_3N_{0,92})In$, $(Pr_3N_{0,95})In$ und $(Nd_3N_{0,98})In$ aufgelistet [5; 26].

Verbindung	Gitterparameter a [pm]	Verbindung	Gitterparameter a [pm]
$(LaCa_2N_y)In$	504,34(4)	$(La_3N)In$	512,75(2)
$(CeCa_2N_y)In$	502,76(4)	$(Ce_3N_{0,92})In$	504,89(2)
$(PrCa_2N_y)In$	500,62(5)	$(Pr_3N_{0,95})In$	500,95(4)
$(NdCa_2N_y)In$	512,85(6)	$(Nd_3N_{0,98})In$	497,96(2)

Für die Gitterparameter a der Verbindungen $(R_xCa_{3-x}N_y)In$ ist aufgrund der Lanthanoidenkontraktion von $R = La$ bis Nd eine lineare Regression (Regel von Vegard) zu erwarten. Dies trifft jedoch nur für die Verbindungen $(R_xCa_{3-x}N_y)In$ mit $R = La, Ce, Pr$ zu. $(Nd_xCa_{3-x}N_y)In$ verfügt über eine deutlich größere Elementarzelle, auch im Vergleich zu der ternären Verbindung $(Nd_3N)In$. Nd^{3+} und Ca^{2+} haben nach Shannon/Prewitt quasi identische Ionenradien. Daher stellt sich die Frage, ob diese große Elementarzelle von $(Nd_xCa_{3-x}N_y)In$ mit einem Einbau von Fremdatomen zu begründen ist. Ein ähnlicher Befund besteht für die ternären Verbindungen $(Nd_3N)In$ und $(Nd_3N)Ga$ [26]. Haschke et al. begründeten die größeren Gitterparameter der Verbindung $(Nd_3N)Ga$ im Vergleich zu $(Nd_3N)In$ mit einer

möglich Substitution Nd/Ga. Die Elementarzelle von $(Nd_3N)In$ nach Haschke et al. ($a = 494$ pm) ist auch kleiner als die Elementarzelle, die von Kirchner et al. für diese Verbindung bestimmt wurde.

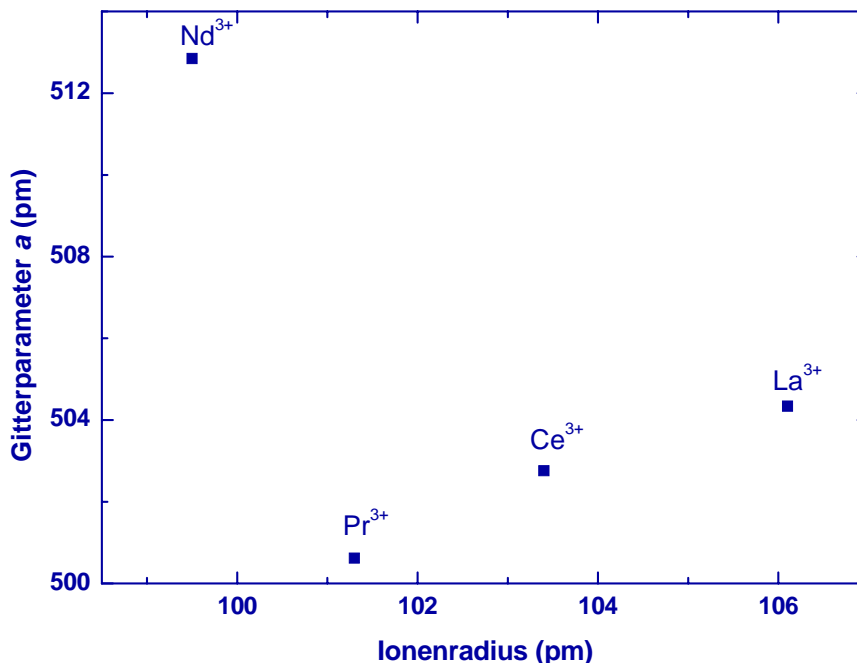


Abbildung 3.10: Abhängigkeit des Gitterparameters a der Verbindungen $(R_xCa_{3-x}N_y)In$ ($R = La, Ce, Pr, Nd$) vom Ionenradius der Seltenerdmetalle.

Analog zu Nd^{3+}/Ca^{2+} verfügen Pr^{3+} und Ca^{2+} nahezu die gleichen Ionenradien. Dies spiegelt sich in den Gitterparametern der Verbindungen $(PrCa_2N_y)In$ und $(Pr_3N_{0,95})In$ wieder, die sich kaum unterscheiden. Die Elementarzellen der Verbindungen $(LaCa_2N_y)In$ und $(CeCa_2N_y)In$ sind jeweils kleiner als die der ternären Verbindungen $(La_3N)In$ und $(Ce_3N_{0,92})In$. Dies ist aufgrund der Ionenradien nach Shannon/Prewitt zu erwarten [33].

3.5 Die ternären/quaternären Verbindungen $(R_xCa_{3-x}N)Sn$

Verbindungen $(RCa_2N)Sn$ mit $R = La, Ce, Pr, Nd$, die in der Struktur des kubischen Perowskit kristallisieren, wurden durch Zusammenschmelzen der Metalle Ca und Sn mit dem Seltenerdmetallnitrid RN synthetisiert. Analog zu Kapitel 3.4 wurden diese als Hauptphasen nach mehrmaligem Erhitzen in Ta-Ampullen bei 1213 K und Verreiben/Homogenisieren erhalten (Röntgendiffraktogramm siehe Abb. 3.11, Gitterparameter in Tab. 3.2). Die Bildung der Phase $(CeCa_2N)Sn$ erfolgte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht

(Röntgendiffraktogramm siehe Abb. 3.12). Im quaternären System $(CeCa_2N)Sn$ wurde $(Ca_3N)Sn$ und CeN und eine weitere unbekannte Phase dargestellt. Warum die Verbindung $(CeCa_2N)Sn$ nicht gebildet wurde, kann möglicherweise mit den Redoxpotentialen von Ce^{4+}/Ce^{3+} und Ca/Ca^{2+} begründet werden⁸. In der Verbindung CeN liegt Ce vierwertig vor. Unter Berücksichtigung der (8-N)-Regel sollte Ce in der Verbindung $(CeCa_2N)Sn$ dreiwertig vorliegen.

Die Elementarzellen der Verbindungen $(RCa_2N)Sn$ sind kleiner als die ternären Verbindungen $(R_3N)Sn$ [7]. Obwohl Pr^{3+} , Nd^{3+} und Ca^{2+} nach Shannon/Prewitt ähnliche Ionenradien haben (Pr^{3+} : 101,3 pm, Nd^{3+} : 99,5 pm, Ca^{2+} : 100 pm) sind die Elementarzellen von $(PrCa_2N)Sn$ und $(NdCa_2N)Sn$ kleiner als die der Verbindung $(Ca_3N)Sn$ [21]. Nach den Erkenntnissen von Niewa et al. besteht für die Verbindungen $(A_3N_y)Sn$ mit $A = Ca, Sr, Ba$ eine Phasenbreite $\frac{2}{3} \leq y \leq 1$ [8, 34].

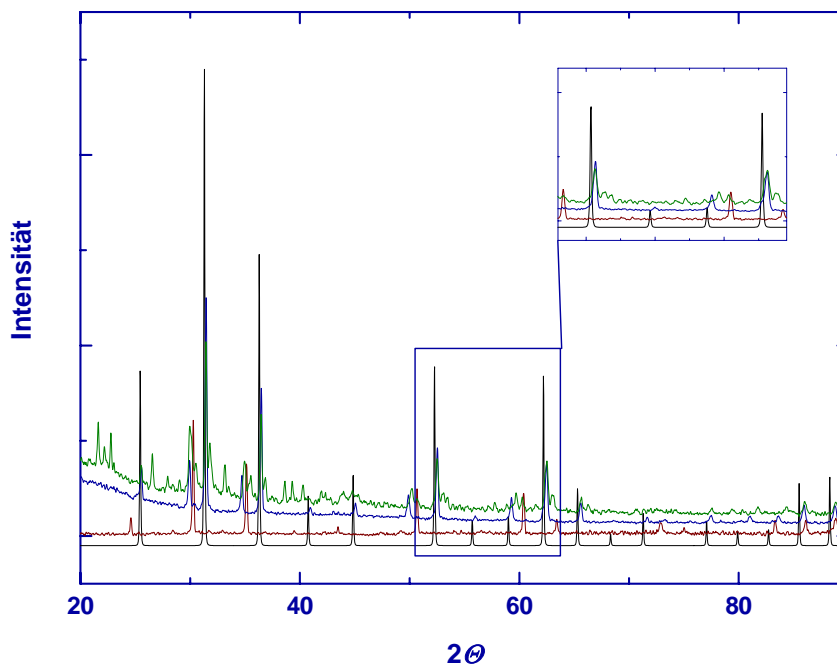


Abbildung 3.11: Röntgendiffraktogramme von $(LaCa_2N)Sn$ (blaue Kurve), $(PrCa_2N)Sn$ (rote Kurve) und $(NdCa_2N)Sn$ (grüne Kurve) als Referenz wurde das berechnete Diffraktogramm von $(Ca_3N)Sn$ (schwarze Kurve) untergelegt.

Mit einem geringerem Stickstoffgehalt weisen diese Verbindungen kleinere Elementarzellen auf ($(Ca_3N_{0,75})Sn$: $a = 490,1$ pm; $(Ca_3N_{0,80})Sn$: $a = 491,3$ pm). In Anbetracht der ermittelten Elementarzellen für $(PrCa_2N)Sn$ und $(NdCa_2N)Sn$ ist auch für die Verbindungen $(RCa_2N_y)Sn$ eine Phasenbreite y zu erwarten.

⁸Redoxpotentialen in Feststoffen sind nicht bekannt.

Tabelle 3.2: Gitterparameter der Verbindungen (LaCa₂N)Sn, (PrCa₂N)Sn, (NdCa₂N)Sn und (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn. Die Verbindungen kristallisieren als kubischer Perowskit (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$). Zum Vergleich wurden die Gitterparameter a der ternären Verbindungen (La₃N)Sn, (Pr₃N)Sn, (Nd₃N)Sn und (Ca₃N)Sn aufgelistet [7; 21; 34].

Verbindung	Gitterparameter a [pm]	Verbindung	Gitterparameter a [pm]
(LaCa ₂ N)Sn	508,6(7)	(La ₃ N)Sn	509,48(2)
(PrCa ₂ N)Sn	491,99(4)	(Pr ₃ N)Sn	497,53(2)
(NdCa ₂ N)Sn	492,76(5)	(Nd ₃ N)Sn	494,70(5)
(EuCa ₂ N _{0,74} O _{0,04})Sn	493,66(4)	(Ca ₃ N)Sn	494,60(6)

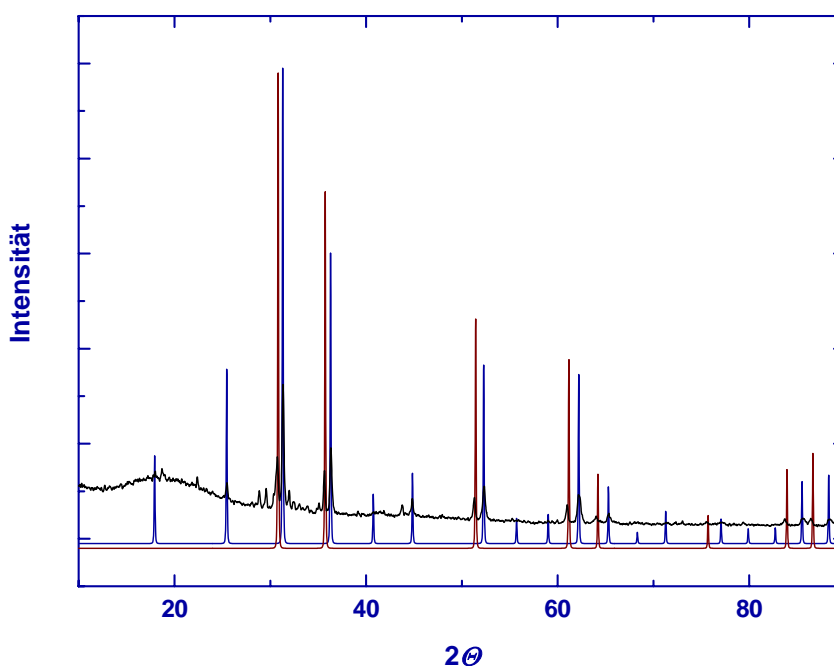


Abbildung 3.12: Röntgendiffraktogramm von einer Probe der formalen Zusammensetzung (CeCa₂N)Sn (schwarze Kurve) als Referenz wurden die theoretischen Diffraktogramme von (Ca₃N)Sn (blaue Kurve) und CeN (rote Kurve) untergelegt.

3.6 Die Verbindung (EuCa₂N_{0,74}O_{0,04})Sn

Eine Sonderstellung nimmt die röntgenographisch einphasig erhaltene Verbindung (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn ein, aufgrund der möglichen Valenzzustände Eu²⁺ und Eu³⁺ (Röntgendiffraktogramm siehe Abb. 3.13). Reflexe/Reflexaufspaltungen, die auf eine andere Raumgruppe als $Pm\bar{3}m$ hinweisen, wurden nicht beobachtet. Damit liegt für die Verbindung (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn keine Ordnung Eu/Ca vor. Diese Verbindung weist einen größeren

Gitterparameter als die isotypen Verbindungen $(Rca_2N)Sn$ ($R = Pr, Nd$) auf, und einen kleineren Gitterparameter als $(LaCa_2N)Sn$ (siehe Tab. 3.2).

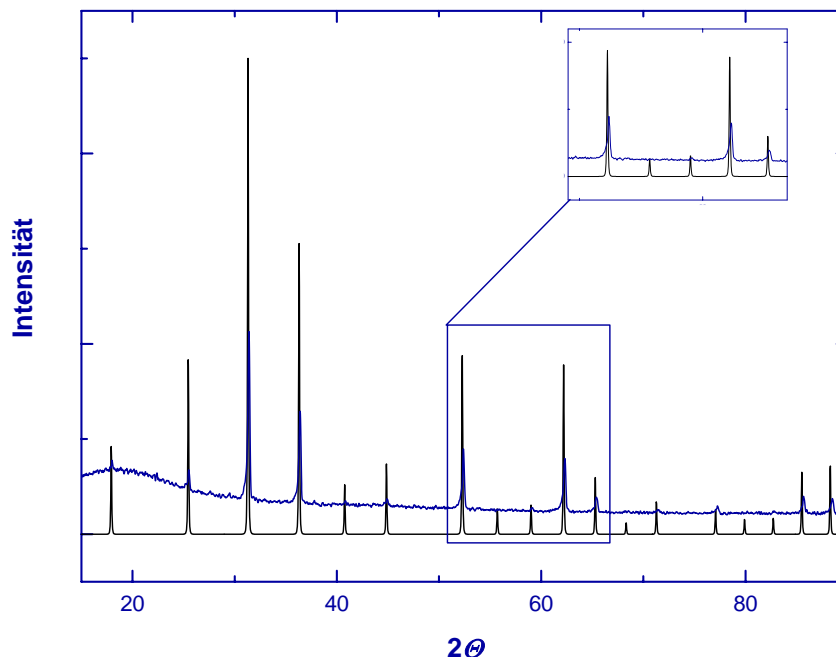


Abbildung 3.13: Röntgendiffraktogramm von einer Probe der Zusammensetzung $(EuCa_2N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn$ (blaue Kurve), als Referenz wurde das theoretische Diffraktogramm von $(Ca_3N)Sn$ (schwarze Kurve) untergelegt.

Für den Fall des Valenzzustandes +3 für Eu sollte die Elementarzelle der Verbindung aufgrund der Lanthanoidenkontraktion kleiner sein als $(RCa_2N)Sn$ ($R = La, Pr, Nd$). Für eine Verbindung mit 100% Anteil Eu^{2+} sollten wiederum die Gitterparameter größer sein als der Verbindung $(LaCa_2N)Sn$. Im Einklang mit den bekannten Ionenradien von Eu^{2+}/Eu^{3+} nach Shannon/Prewitt (Eu^{2+} : 117 pm; Eu^{3+} : 95 pm) ist demnach eine Gemischvalenz zu erwarten.

3.6.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie an $(EuCa_2N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn$

Zur Bestimmung des Valenzzustandes von Europium in der Verbindung $(EuCa_2N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn$ wurde ein Röntgenabsorptionsspektrum mit Synchrotronstrahlung an der Europium- L_{III} -Kante aufgenommen. Als Referenz wurde $EuPO_4$ verwendet. Während für eine Verbindung mit Eu^{2+} ein Signal bei 6975 eV zu erwarten ist, wird dieses Signal für Eu^{3+} bei 6985 eV beobachtet. Für die Verbindung $(EuCa_2N_{0,74}O_{0,04})Sn$ wird ein Signal bei 6985 eV mit einer Schulter bei 6975 eV beobachtet. Die Gemischvalenz Eu^{2+}/Eu^{3+} für die Verbindung

(EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn konnte mittels XAS bestätigt werden (XAS siehe Abb. 3.14). Nach Auswertung dieser Daten liegt Eu in der Verbindung (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn zu 55,8(1)% zweiwertig und 44,2(1)% dreiwertig vor (Verfeinerung der XAS-Kurve von (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn siehe Abb. 3.15, Daten der Verfeinerung siehe Tab. 3.4). Ein erhöhter Anteil zweiwertiger Kationen in dieser Verbindung ist jedoch nur mit der (8-N)-Regel in Einklang zu bringen, wenn die Oktaederlücken durch das Nitridion nicht vollständig besetzt werden.

Mittels N/O-Elementaranalyse konnte die erwartete defizitäre Besetzung der Oktaeder durch das Stickstoffanion bestätigt werden (Ergebnis der Elementaranalyse siehe Tab. 3.3).

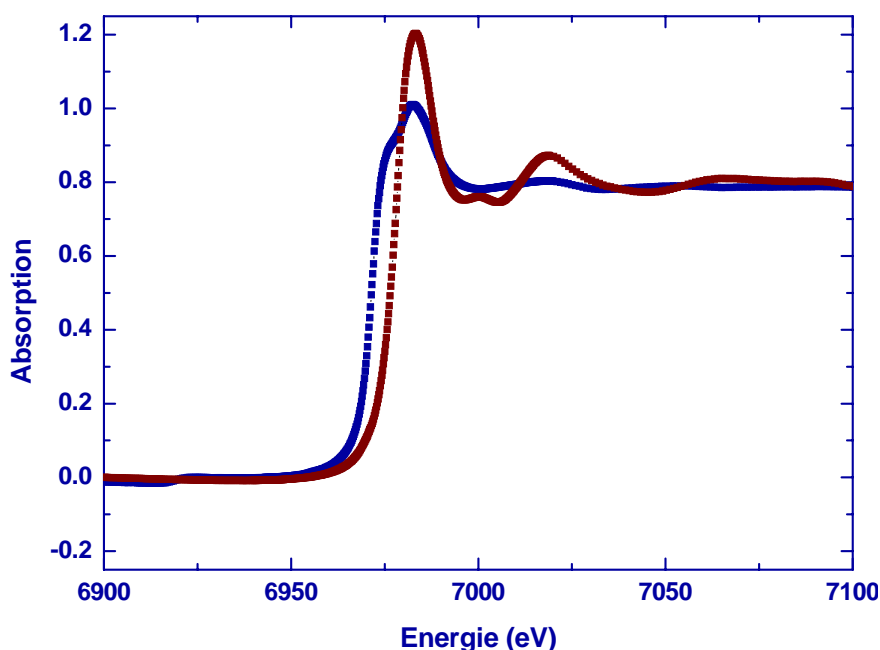


Abbildung 3.14: XAS-Messungen an (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn (blaue Kurve). Als Referenz diente EuPO₄ (rote Kurve). Der Kurvenverlauf von (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn weist auf eine Gemischtvalenz Eu²⁺/Eu³⁺ hin.

Tabelle 3.4: Ergebnisse der N/O-Elementaranalysen für (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn und die daraus resultierende Zusammensetzung.

(EuCa ₂ N _y)Sn	N [Gew%]	O [Gew%]	Zusammensetzung
	2,88 ± 0,04	0,19 ± 0,04	(EuCa ₂ N _{0,74(1)} O _{0,04(1)})Sn

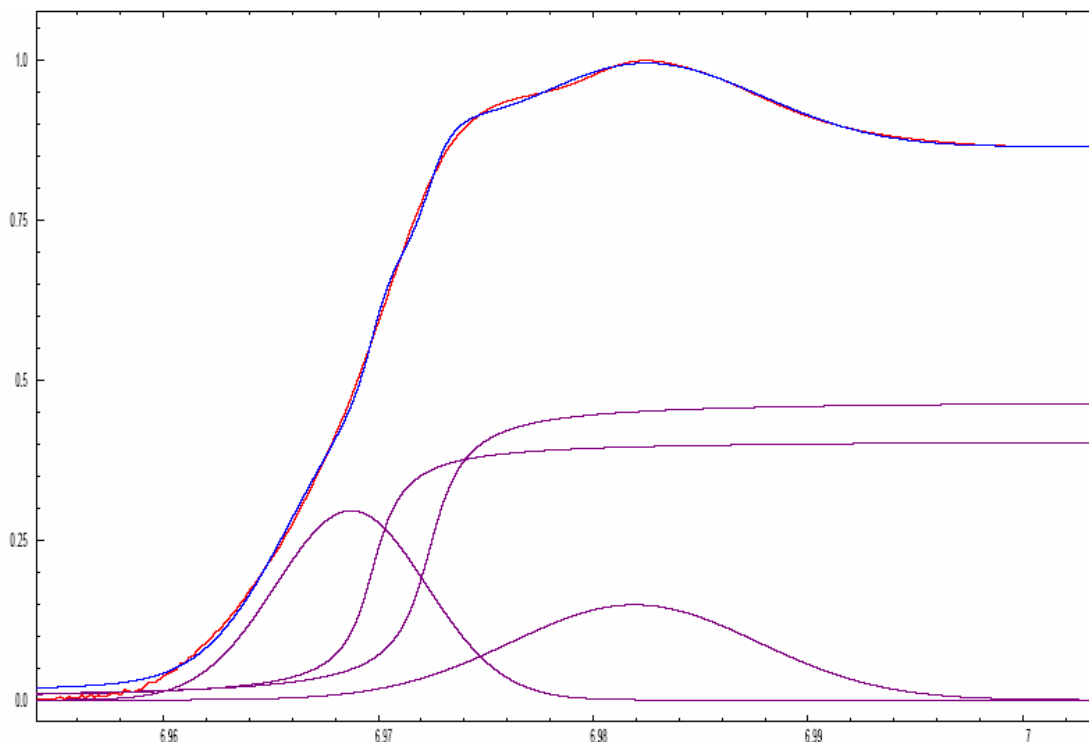


Abbildung 3.15: XAS-Messungen an $(\text{EuCa}_2\text{N}_{0,74(1)}\text{O}_{0,04(1)})\text{Sn}$ (blaue Kurve). Die theoretische Kurve (rot) wurde durch Kombination von zwei arc-tan und zwei Gaussfunktionen (violette Kurven) der gemessenen angefitet. Die Anteile von zweiwertigen und dreiwertigen Europium werden aus dem Verhältnis der Flächen der Gausskurven erhalten.

Tabelle 3.3: Parameter für die einzelnen Gauss- und arc-tan-Kurven und die daraus resultierenden Grundflächen. Die Kurve der Messung wurde auf 1 normiert. Die gefittete Kurve besteht aus zwei Gausskurven und 2 arc-tan-Kurven. Aufgelistet wurden die relativen Höhen, Halbwertsbreiten (fwhm) und die Positionen der Funktionen. Aus dem Verhältnis, der unter den Kurven liegenden Grundflächen, wurden die Anteile $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ermittelt.

Gausskurve 1			
Höhe	Position	fwhm	Grundfläche
0,297(2)	6968,8(3) eV	0,0083(2)	0,0026
Gausskurve 2			
Höhe	Position	fwhm	Grundfläche
0,1484(4)	6981,9(2) eV	0,0135(5)	0,0021
arc-tan 1			
Höhe	Position	fwhm	Grundfläche
0,41(1)	6969,7(1) eV	0,0033(1)	0,0131
arc-tan 2			
Höhe	Position	fwhm	Grundfläche
0,47(1)	6972,4(1) eV	0,0038(1)	0,0139

(EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn stellt die erste Nitrid-Verbindung dar, in der das Seltenerdmetallion gemischtvalent vorliegt. Wie für die inversen kubischen Perowskite (A₃N_y)Sn mit A = Ca, Sr, Ba mit den zweiwertigen Erdalkalimetallionen wurde für (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn eine defizitäre Besetzung der Oktaeder durch das Nitridion festgestellt.

3.6.2 Bestimmung physikalischer Eigenschaften

3.6.2.1 Elektrischer Widerstand der Verbindung (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn

Am gepressten mikrokristallinen Pulver der Verbindung (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn wurde der Widerstand nach der van-der-Pauw-Methode gemessen. Der Kurvenverlauf im ρ -T-Diagramm (siehe Abb. 3.16) und die Größenordnung beschreibt das Verhalten eines stark dotierten Halbleiters.

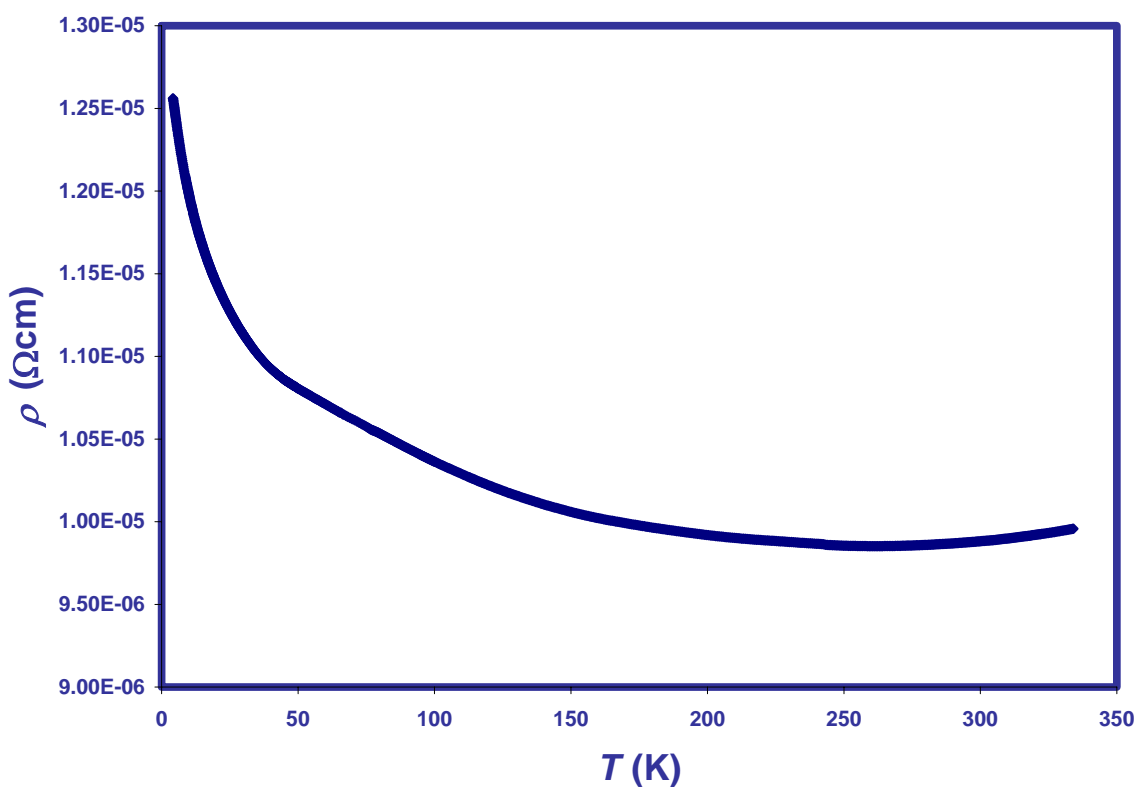


Abbildung 3.16: Der elektrische Widerstand von (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Dieses elektrische Verhalten von (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn ist ein Indiz für die Gemischtvalenz von Europium (keine Zwischenvalenz)⁹. Die Verbindung zeigt bei ca. 1 mΩ*cm (Temperaturbereich: 175 K – 300 K) einen nahezu temperaturunabhängigen Verlauf.

3.6.2.2 Magnetische Suszeptibilität der Verbindung (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn

Messungen der magnetischen Suszeptibilität zwischen 2 und 300 K belegen paramagnetisches Verhalten (oberhalb 100 K nahezu temperaturunabhängig) für die Verbindung (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn. Die magnetischen Eigenschaften von (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn werden im Wesentlichen durch das magnetische Moment von Eu²⁺ beeinflusst.

In Abbildung 3.17 ist die Magnetisierung bei externen Feldern von 2000 Oe, 10 kOe und 50 kOe gegen die Temperatur aufgetragen. Wie aus dem Kurvenverlauf (Abbildung 3.18) zu entnehmen ist, wird das Curie-Gesetz von der Verbindung (EuCa₂N_{0,74(1)}O_{0,04(1)})Sn befolgt. Für einen Temperaturbereich von 50 K < T < 300 K wurde eine Weiss'sche Konstante von $\theta_{LT} = 6,4$ K ermittelt. Eine ferro- oder antiferromagnetische Ordnung wurde auch bei niedrigen magnetischen Feldern (2000 Oe) nicht beobachtet. Für die Phase wurde ein magnetisches Moment $\mu_B = 6,41$ bestimmt. Tabellenwerten zufolge besitzt Eu²⁺ ein magnetisches Moment von $\mu = 7,935$ (Eu³⁺: $\mu = 0$) [35].

Nach Gleichung:

$$\mu = \sqrt{z_1 * \mu_1^2 + z_2 * \mu_2^2} \quad z \cong \text{Anteil des jeweiligen Ions}$$

dabei ist μ das magnetische Gesamtmoment, μ_1 das magnetische Moment von Eu²⁺, μ_2 das magnetische Moment von Eu³⁺ und z_2 definiert sich nach Gleichung $z_2 = 1 - z_1$; $z_{1,2} \leq 1$.

Liegt demnach Europium zu 65% zweiwertig und 35% dreiwertig vor.

Damit wird das Ergebnis der Gemischtvalenz aus der komplementären Untersuchungsmethode XAS bestätigt. Die Anteile von Eu²⁺ und Eu³⁺ variieren etwas im Vergleich zur Röntgenabsorptionsspektroskopie (Anteil Eu²⁺ nach XAS: 55%, Anteil Eu²⁺ nach magn. Suszeptibilität.: 65%). Mit diesem Ergebnis wird die in Kapitel 3.6.1 getroffene Aussage einer erfüllten (8-N)-Regel nachhaltig gestützt: Eu²⁺: $0,65 * 2 = 1,3$; Eu³⁺: $0,35 * 3 = 1,05$; Ca²⁺: $2 * 2 = 4$; Sn⁴⁻: $1 * -4 = -4$; N³⁻: $0,74 * -3 = -2,22$; O²⁻: $0,04 * -2 = -0,08$; $\sum = 0,05$.

Dieser Befund ist konsistent zu dem elektrischen Verhalten eines Halbleiters.

⁹Für Verbindungen mit Zwischenvalenten Eu wird metallisches Verhalten erwartet, da die Elektronen delokalisiert sind.

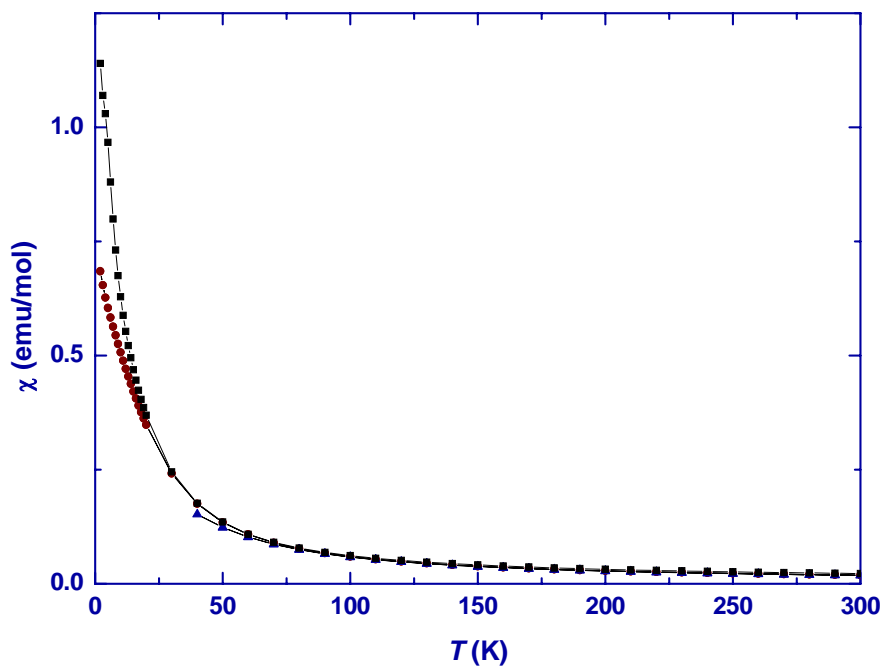


Abbildung 3.17: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität von $(\text{EuCa}_2\text{N}_{0,74(1)}\text{O}_{0,04(1)})\text{Sn}$ bei unterschiedlich angelegten äußeren Feldern (2000 Oe schwarz; 10 kOe rot; 50 kOe blau). Aufgetragen ist die magnetische Suszeptibilität χ gegen die Temperatur T .

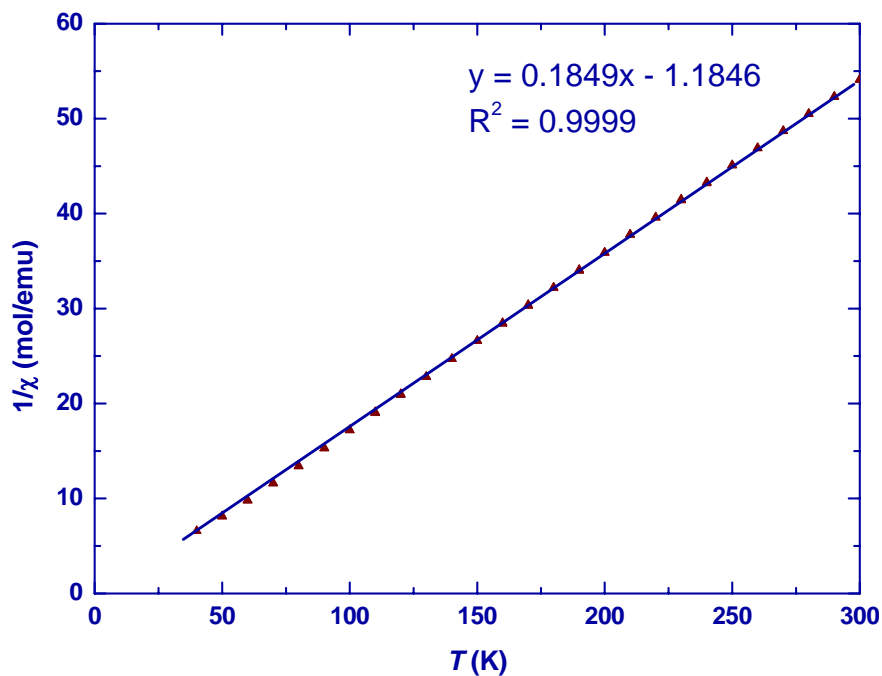
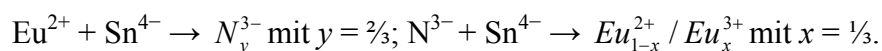


Abbildung 3.18: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität von $(\text{EuCa}_2\text{N}_{0,74(1)}\text{O}_{0,04(1)})\text{Sn}$ bei 50 kOe. Aufgetragen ist der reziproke Wert der magnetischen Suszeptibilität χ gegen die Temperatur T .

3.7 Phasenbreite von (Eu₃N_y)Sn

Berichte und damit struktur-relevante Informationen über die ternäre Randphase (Eu₃N_y)Sn im quaternären System (Eu_xCa_{3-x}N_y)Sn existieren bislang nicht. Verbindungen der Zusammensetzung (Eu₃N_y)Sn mit $y \leq 0,7$ wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente Eu, Sn mit EuN im Verhältnis $2\frac{1}{3} : 1 : \frac{2}{3}$ sowie $2,3 : 1 : 0,7$ im Lichtbogenofen, mit anschließendem Erhitzen in einer Ni-Ampulle bei 1273 K dargestellt. Diese wurden als Hauptphasen in Form mikrokristalliner Pulver erhalten. Weitere Reflexe im Röntgendiffraktogramm konnten keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Weiterhin wurde auf diesem Syntheseweg ein Einkristall der Verbindung (Eu₃N_y)Sn erhalten. Gitterparameter der Verbindungen (Eu₃N_y)Sn weisen auf eine Phasenbreite $y \leq 1$ hin (Röntgendiffraktogramm siehe Abb. 3.19, Gitterparameter siehe Tab. 3.5). Wie für die Verbindung (EuCa₂N_{0,74}O_{0,04})Sn ist eine Gemischtvalenz Eu²⁺/Eu³⁺ der Phasen (Eu₃N_y)Sn ebenfalls denkbar. Nach der (8-N)-Regel kann sowohl eine Unterbesetzung der Eu₆N-Oktaeder durch das Nitridion, als auch eine Gemischtvalenz des Europium $Eu_{1-x}^{2+} / Eu_x^{3+}$ zu einem Ladungsausgleich in der Phase (Eu₃N_y)Sn führen:



Theoretisch ergibt sich somit für die Verbindung (Eu₃N_y)Sn eine Phasenbreite von $\frac{2}{3} \leq y \leq 1$. Eine stabile Phase (Eu₃□)Sn, in der die Oktaeder unbesetzt bleiben, existiert nach Fornasini et al. nicht [36]. In der Verbindung (Eu₃O)Sn [37] liegt Europium im Eu²⁺ (4f⁷)-Zustand vor. Wie aus Tabelle zu entnehmen ist, weisen die Verbindungen (Eu₃N_y)Sn (Messungen am mikrokristallinen Pulver) größere Elementarzellen auf als die Verbindung (Eu₃O)Sn. Die größeren Gitterparameter können als ein Indiz für die Anwesenheit von Eu²⁺-Ionen in den Phasen (Eu₃N_y)Sn gewertet werden. Größere Elementarzellen sind auch aufgrund eines größeren Anions N³⁻ im Vergleich zu O²⁻ zu erwarten. Die ermittelte Elementarzelle für (Eu₃N_y)Sn aus einer Messung am Einkristall ist kleiner als die Verbindung (Eu₃O)Sn. Daraus können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- die Phasenbreite y der Verbindung (Eu₃N_y)Sn ist größer als $\frac{2}{3} \leq y \leq 1$
- es handelt sich um einen Einkristall der Zusammensetzung (Eu₃N_yO_z)Sn ($y + z \leq 1$)

Tabelle 3.5: Gitterparameter a der Verbindungen $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{Sn}$ und ihre nominelle Zusammensetzung¹⁰. Die Gitterparameter der Verbindung $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{Sn}^*$ wurden durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt¹¹. Zum Vergleich der Gitterparameter a der Verbindung $(\text{Eu}_3\text{O})\text{Sn}$ [37].

Verbindung	Gitterparameter a [pm]	Verbindung	Gitterparameter a [pm]
$(\text{Eu}_3\text{N}_{2/3})\text{Sn}$	513,47(5)	$(\text{Eu}_3\text{N}_{0,7})\text{Sn}$	513,07(1)
$(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{Sn}^*$	506,25(5)	$(\text{Eu}_3\text{O})\text{Sn}$	507,71(1)

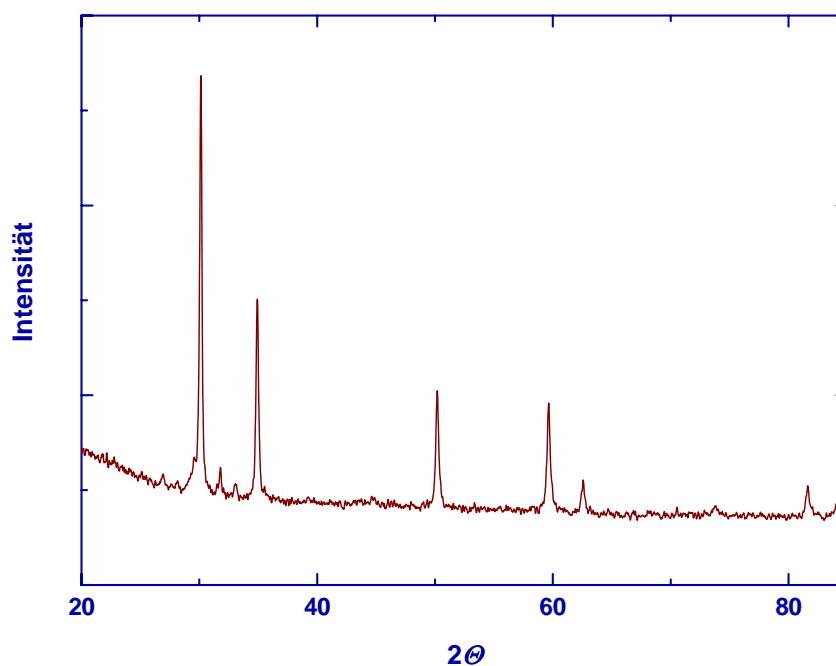


Abbildung 3.19: Röntgendiffraktogramm von $(\text{Eu}_3\text{N}_{2/3})\text{Sn}$ (rot), gemessen mit $\text{Co } K_{\alpha 1}$ -Strahlung. Reflexe zwischen 32° und 34° konnten keiner bekannten Phase zugeordnet werden.

¹⁰Die Zusammensetzung der Verbindungen $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{Sn}$ ergibt sich aus dem Verhältnis der eingesetzten Edukte für die einzelnen Experimente.

¹¹Die Besetzungsparameter der Oktaeder durch N^{3-} konnte nicht bestimmt werden.

3.8 Zusammenfassung

Die Verbindung $(\text{Ce}_3\text{N})\text{In}$, die in der Struktur des inversen kubischen Perowskit kristallisiert, konnte einphasig dargestellt werden. Die Reinheit wurde mittels Röntgenbeugung und Neutronenbeugung überprüft. Messungen der magnetischen Suszeptibilität, sowie Neutronenbeugungsmessungen belegen antiferromagnetisches Verhalten unterhalb $T_N = 9 \text{ K}$ lokalisiert auf den Positionen der Ce^{3+} -Ionen. Die magnetische Struktur kann in drei magnetische Teilstrukturen unterteilt werden. Die Spins sind jeweils parallel zu den kristallographischen Richtungsachsen ausgerichtet. Der Propagationsvektor wurde auf $\mathbf{k}_{\text{mag}} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ bestimmt, das einer Verdoppelung der kubischen Elementarzelle in zwei Richtungen für die magnetische Struktur entspricht.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei höheren magnetischen Feldern belegen mehrere metamagnetische Übergänge. Zur Untersuchung des Einflusses eines magnetischen Feldes auf die magnetische Struktur wurden bereits weitere Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt. Die Auswertung/Interpretation steht noch aus.

Erste Experimente im quaternären System $(R_x\text{Ca}_{3-x}\text{N}_y)\text{In}$ weisen auf die Existenz von quaternären Verbindungen hin, die in der Struktur des kubischen Perowskit kristallisieren. Quaternäre metallreiche Phasen der Zusammensetzung $(R_xA_{19-x}\text{N}_7)[\text{In}_4]_2$ und $(R_xA_{4-x}\text{N})[\text{In}_2]$, wie sie für das ternäre System $A - \text{In} - \text{N}$ bekannt sind, wurden nicht beobachtet.

Die Verbindung $(\text{EuCa}_2\text{N}_{0,74}\text{O}_{0,04})\text{Sn}$, die in der Struktur des inversen kubischen Perowskit kristallisiert, konnte einphasig dargestellt werden. Messungen der magnetischen Suszeptibilität belegen paramagnetisches Verhalten (oberhalb 100 K nahezu temperaturunabhängig) für diese Verbindung. Messungen der magnetischen Suszeptibilität als auch durch XAS-Messungen zeigen eine Gemischtvalenz des Europiums $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ in der Verbindung $(\text{EuCa}_2\text{N}_{0,74}\text{O}_{0,04})\text{Sn}$ auf. Eine Unterscheidung zwischen Gemischt- und Zwischenvalenz des Europiums ist mittels XAS- und magnetischer Suszeptibilitätsmessungen nicht möglich. Die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters von $(\text{EuCa}_2\text{N}_{0,74}\text{O}_{0,04})\text{Sn}$ sind jedoch konsistent zu einer Gemischtvalenz.

Experimente zur einphasigen Darstellung von $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{Sn}$ waren nicht erfolgreich. Diese Verbindungen wurden als Hauptphasen erhalten. Die ermittelten Gitterparameter von $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{Sn}$ deuten auf eine Phasenbreite y und/oder eine Gemischtvalenz des Europiums hin.

4 Polymorphie der quasibinären Phase $(\text{Ca}_x\text{Eu}_{1-x})_8\text{In}_3$

4.1 Einführung

Die Seltenerdmetalle Europium und Ytterbium zeigen eine ähnliche Strukturchemie wie das Erdalkalimetall Calcium. Dies kann zum einen mit der Elektronenkonfiguration von Europium und Ytterbium begründet werden. Sowohl Europium als auch Ytterbium können in einer Verbindung im Oxidationszustand +2 oder +3 vorliegen. Der Oxidationszustand +2 ist aufgrund der halbbesetzten 4f-Schale (Europium) bzw. vollbesetzten 4f-Schale (Ytterbium) stabil. Weiterhin kann diese verwandte Strukturchemie mit den ähnlichen Ionen-/Atomradien begründet werden: $I_{\text{R}}(\text{Eu}^{2+}) = 117 \text{ pm}$; $I_{\text{R}}(\text{Ca}^{2+}) = 100 \text{ pm}$; $I_{\text{R}}(\text{Yb}^{2+}) = 85,8 \text{ pm}^{12}$; $A_{\text{R}}(\text{Eu}) = 208,4 \text{ pm}$; $A_{\text{R}}(\text{Ca}) = 197 \text{ pm}$; $A_{\text{R}}(\text{Yb}) = 193,3 \text{ pm}$ [33; 38].

Ein ähnliches strukturemisches Verhalten der Elemente Ca, Yb und Eu trifft auch auf die Verbindungen in den binären Systemen Ca-In, Yb-In und Eu-In zu.

Nach dem binären Phasendiagramm Ca – In existieren 3 Verbindungen (siehe Abb. 4.1) [39].

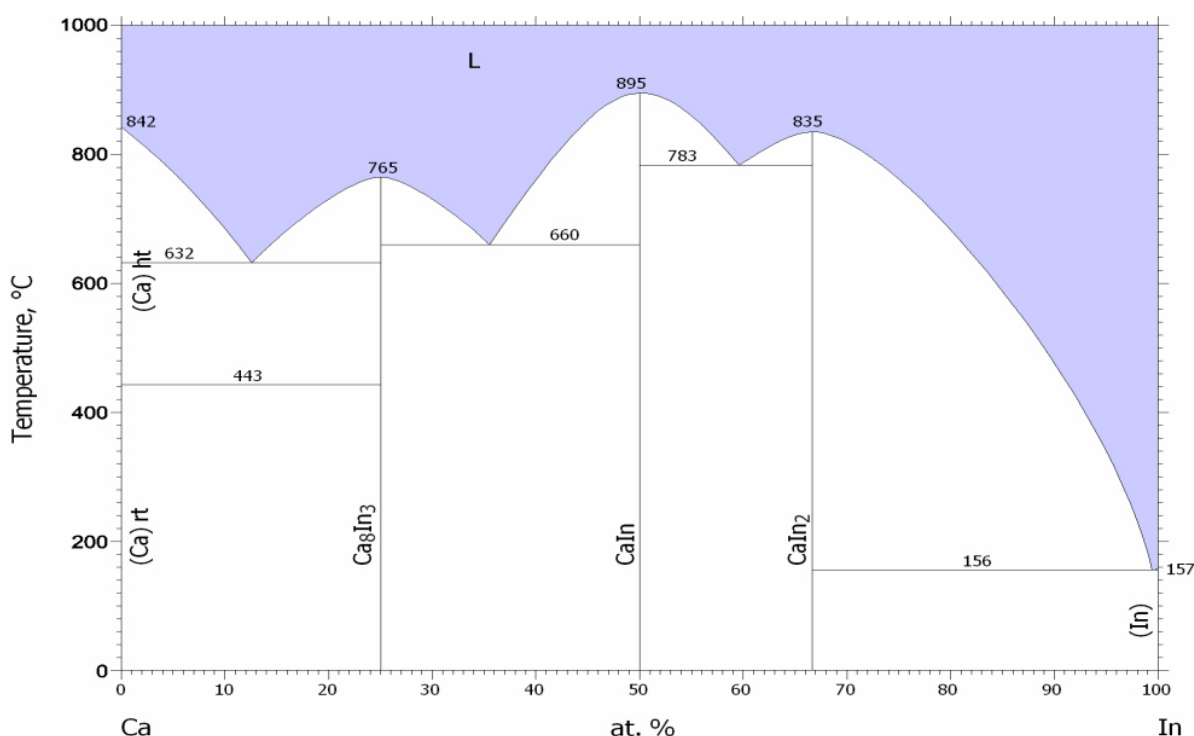


Abbildung 4.1: Binäres Phasendiagramm von Ca-In nach bisherigem Kenntnisstand [39].

¹² Ionenradien sind stets auf eine Koordinationszahl 6 bezogen.

Im binären System Ca – In wurden bislang die Verbindungen CaIn_2 , CaIn und Ca_8In_3 charakterisiert [40 – 43]. CaIn kristallisiert im Raumgruppentyp $Pm\bar{3}m$ im Strukturtyp CsCl , CaIn_2 im Raumgruppentyp $P6_3/mmc$ in einem eigenen Strukturtyp. Ca_8In_3 kristallisiert ebenfalls in einem eigenen Strukturtyp. Diese kann nach Fornasini et al. im Raumgruppentyp $P1$ gelöst werden [42]. Eine Verfeinerung der Kristallstruktur im Raumgruppentyp $P\bar{1}$ führte nach ihren Angaben zu schlechteren R -Werten. Marsh et al. untersuchten ebenfalls die Phase Ca_8In_3 und postulierten für diese den Raumgruppentyp $P\bar{1}$ [43]. Außerdem wurde von Röhr et al. die Verbindung Ca_2In charakterisiert [44]. Diese kristallisiert im Raumgruppentyp $Pnma$ (Strukturtyp Co_2Si).

Im binären Phasendiagramm Yb – In sind bereits 5 Verbindungen bekannt (siehe Abb. 4.2) [45]. Die Phase YbIn_3 kristallisiert im Raumgruppentyp $Pm\bar{3}m$ (Strukturtyp Cu_3Au) [46], die Verbindung YbIn_2 im Raumgruppentyp $P6_3/mmc$ (Strukturtyp CaIn_2) [47]. Weiterhin wurde von Gschneidner et al. die Verbindung YbIn dargestellt und charakterisiert [48]. Ebenso wie die Verbindung CaIn kristallisiert diese im Raumgruppentyp $Pm\bar{3}m$ (Strukturtyp CsCl). Gschneidner et al. konnten ferner die Verbindung Yb_2In darstellen. Die Struktur der Verbindung wurde im Raumgruppentyp $Pnma$ (Strukturtyp Co_2Si) gelöst.

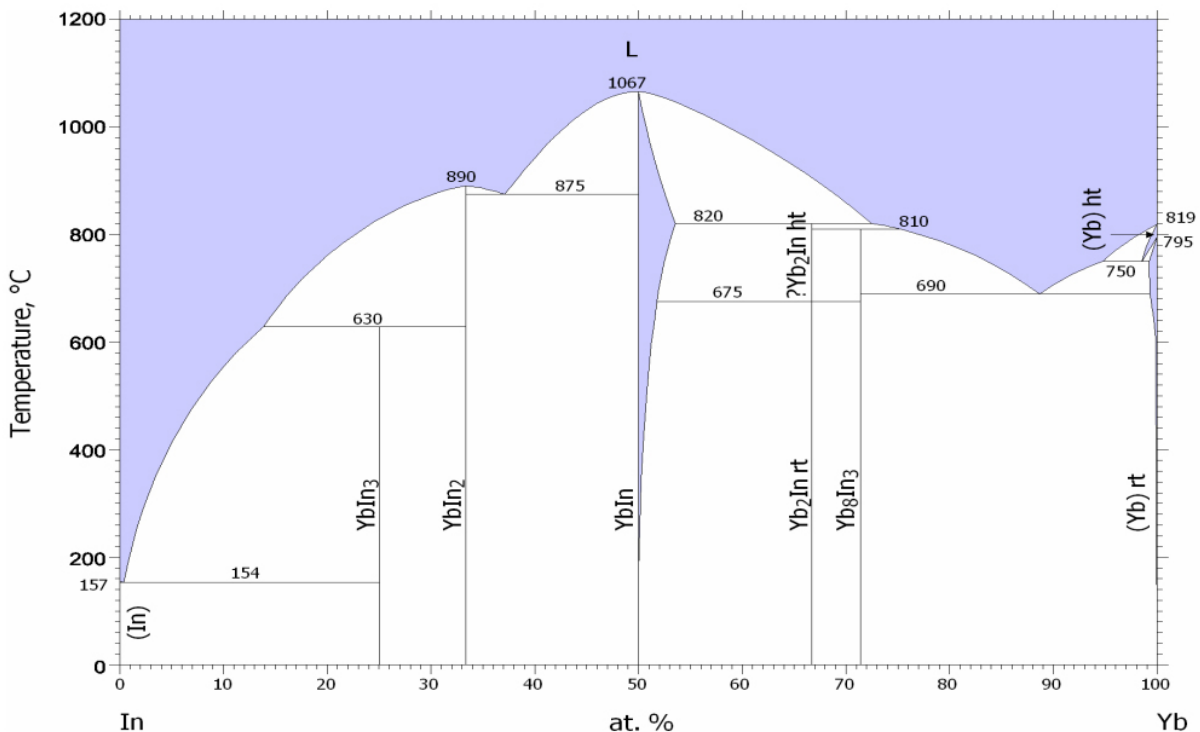


Abbildung 4.2: Binäres Phasendiagramm von Yb-In nach bisherigem Kenntnisstand [45].

Im binären System Yb – In existiert wie im System Ca – In eine Verbindung der Zusammensetzung M_8X_3 ($M = \text{Yb}; X = \text{In}$) [49]. Diese Verbindung kristallisiert jedoch im Raumgruppentyp $R\bar{3}c$ und weist strukturelle Verwandtschaften zum Ca_8In_3 -Typ auf.

Im binären Phasendiagramm Eu – In sind bislang die Verbindungen M_2X , MX und MX_2 ($M = \text{Eu}, X = \text{In}$) bekannt (siehe Abb. 4.3) [50]. Eu_2In kristallisiert isotyp zu Yb_2In , EuIn isotyp zu YbIn und EuIn_2 zu YbIn_2 [51]. Außerdem ist eine weitere indiumreichere Phase EuIn_4 bekannt, die im Raumgruppentyp $C2/m$ (eigener Strukturtyp) kristallisiert.

Untersuchungen im System Eu – In zur Bestimmung unbekannter Phasen wurden von M. Kirchner angeregt [persönliche mündliche Mitteilung]. Er verwies auf eine Verbindung Eu_8In_3 isotyp zu Ca_8In_3 , die stets als Hauptphase bei der Synthese von $(\text{Eu}_3\text{N})\text{In}$ vorgelegen haben soll. Eine Verfeinerung der Struktur anhand eines Röntgenpulverdiagramms und somit eine eindeutige Identifizierung ist ihm jedoch nicht gelungen.

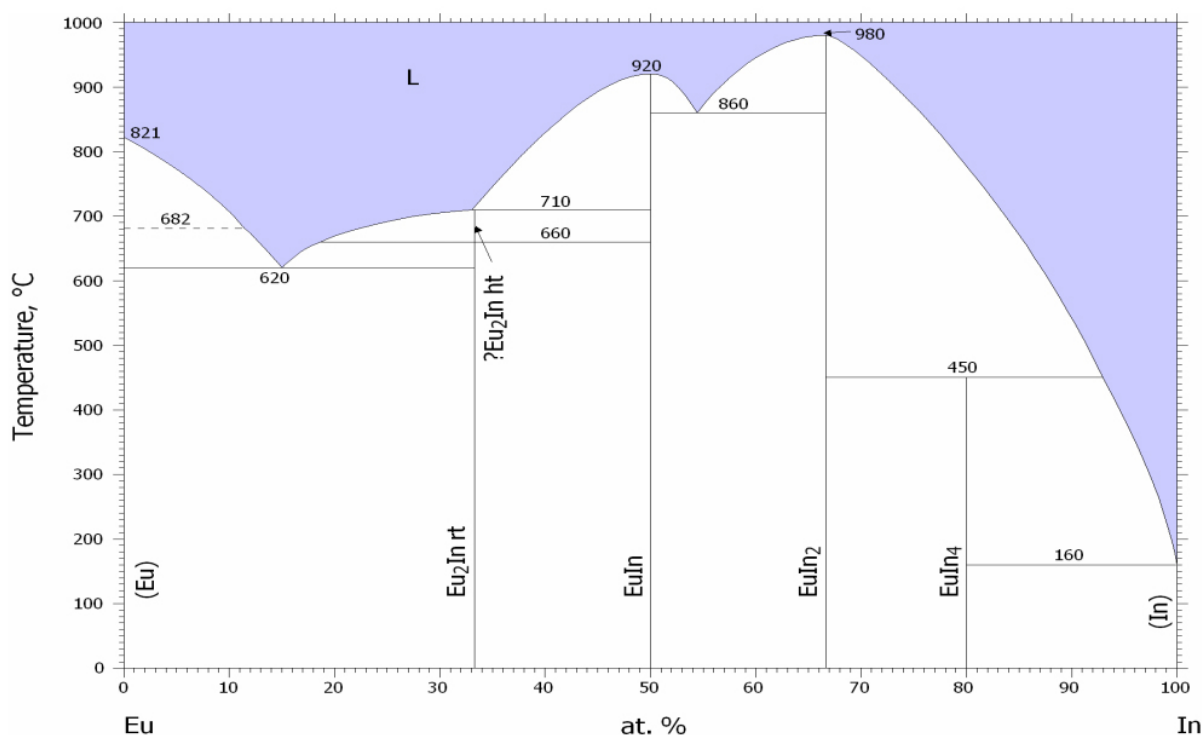


Abbildung 4.3: Binäres Phasendiagramm von Eu-In nach bisherigem Kenntnisstand [50].

Neben den Verbindungen Yb_8In_3 und Ca_8In_3 sind noch weitere Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung M_8X_3 bekannt, die im Strukturtyp Yb_8In_3 (Na_8Hg_3 , Pd_8Sb_3 , $\alpha\text{-Ni}_8\text{P}_3$, Au_8Al_3 ; Raumgruppentyp $R\bar{3}c$) oder im Strukturtyp Ca_8In_3 (Yb_8Tl_3 ; Raumgruppentyp $P\bar{1}$) kristallisieren [52 – 55].

4.2 Darstellung der Verbindungen

Zur Untersuchung der Phasen $(\text{Ca}_x\text{Eu}_{1-x})_8\text{In}_3$ im (quasi)binären System $\text{Eu}(\text{Ca})\text{--In}$ wurden verschiedene Proben unterschiedlicher Ausgangszusammensetzung synthetisiert: $\text{Eu}_{4,26}\text{In}$, $\text{Eu}_{3,55}\text{In}$, Eu_3In , $\text{Eu}_{2,7}\text{In}$, Eu_8In_3 , $\text{Eu}_{2,57}\text{In}$, Eu_7In_3 , Eu_2In , Ca_8In_3 , $\text{Ca}_4\text{Eu}_4\text{In}_3$, $\text{Ca}_2\text{Eu}_6\text{In}_3$, CaEu_7In_3 . Die Temperaturprogramme wurden nach Auswertung einer vorher aufgenommenen DTA erstellt (siehe Kapitel 4.3.1). Die zunächst im Lichtbogenofen aus den Elementen zusammenschmolzenen Reguli wurden zwecks Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts sowie zur Kristallbildung/Wachstum in durch Quarzampullen eingeschlossenen Tantalampullen eingeschmolzen und in einem Röhrenofen getempert (Temperaturprogramm siehe Anhang A). Anschließend wurden die harten und spröden Reguli mit Hilfe eines Pistills zerschlagen. Zur röntgenographischen sowie EDX-Untersuchung geeignete Kristalle wurden entnommen. Die homogenisierte Probe wurde einer Phasenanalyse mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Zur Untersuchung einer Stabilisierung der Strukturen von Eu_8In_3 durch N^{3-} -Ionen wurden metallische Reguli der Gesamtzusammensetzung Eu_3In unter quasistationärer Stickstoffatmosphäre bei 1073 K umgesetzt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Voruntersuchungen – Thermische Analyse

Zur Bestimmung von Temperaturprogrammen zur gezielten Synthese von Eu_8In_3 sowie möglichen Phasenübergängen von Eu_8In_3 im binären Phasendiagramm Eu-In wurde eine DTA eines Schmelzregulus der Gesamtzusammensetzung Eu_8In_3 in einer abgeschmolzenen Niobkapsel im Temperaturbereich von 303 – 1073 K gemessen (siehe Abb. 4.4). Der Regulus wurde durch Zusammenschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen erhalten. Die Phasenzusammensetzung wurde röntgenographisch nicht untersucht, um eine Veränderung der Zusammensetzung während der Aufarbeitung zu vermeiden. In der Aufheizkurve (Aufheizrate 10 K/min) sind drei endotherme Signale festzustellen.

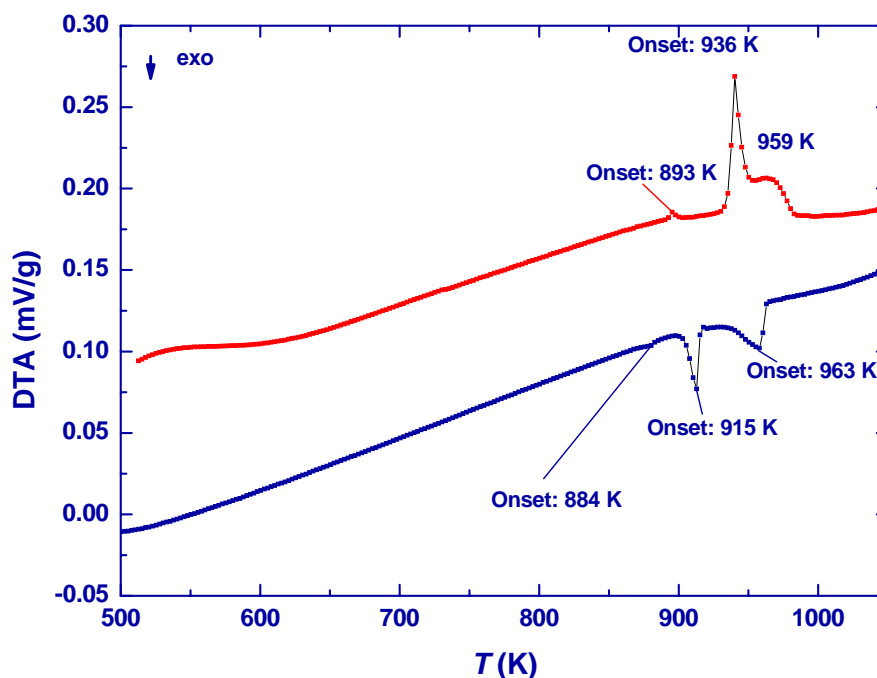


Abbildung 4.4: DTA, Aufheizkurve (rot) und Abkühlkurve (blau) eines Regulus der Gesamtzusammensetzung Eu_8In_3 .

Das erste Signal tritt bei 893 K (Onset) auf und repräsentiert nach dem bislang bekannten Phasendiagramm das Eutektikum $\text{Eu-Eu}_2\text{In}$. Die Signale bei 936 K (Onset) und ca. 959 K (Peakmaximum) sollten entsprechend den bisherigen Erkenntnissen eine peritektische Zersetzung $\text{Eu}_2\text{In-EuIn}$ sowie die Liquiduskurve darstellen (siehe Abbildung 4.3). In der Abkühlkurve sind drei exotherme Peaks zu vermerken. Das breitere Signal bei 963 K (Onset) ist der Liquiduskurve zuzuordnen. Sowohl der Peak bei 915 K (Onset) als auch der Peak bei 884 K sind in diesem Phasendiagramm nicht eindeutig zuzuordnen.

Unter Berücksichtigung der bei 923 K dargestellten Hochtemperaturmodifikation von Eu_8In_3 (Strukturtyp Ca_8In_3) und der Tieftemperaturmodifikation von Eu_8In_3 (Strukturtyp Yb_8In_3 , Synthesetemperatur 873 K) könnte das Signal bei 915 K (Onset) dem Kristallisationspunkt der Hochtemperaturmodifikation von Eu_8In_3 zugeordnet werden. Der Peak bei 884 K (Onset) kann demnach als Phasenübergang der triklinen Modifikation von Eu_8In_3 in die trigonale Modifikation von Eu_8In_3 interpretiert werden.

Eine Verifikation der Interpretation ist jedoch nur nach röntgenographischer Auswertung der Phasen (in situ) im Temperaturbereich von 873 K bis 973 K möglich¹³.

4.3.2 Pulverdiffraktometrie – Phasenuntersuchung

Die Aufklärung des Phasendiagramms mittels Pulverdiffraktometrie erweist sich für das System Eu/Ca-In als äußerst schwierig. Reflexe der gemessenen Röntgendiffraktogramme können nicht den neuen Verbindungen Eu_8In_3 und keiner bekannten Phase zugeordnet werden (Bsp. Siehe Abbildung 4.5) [50].

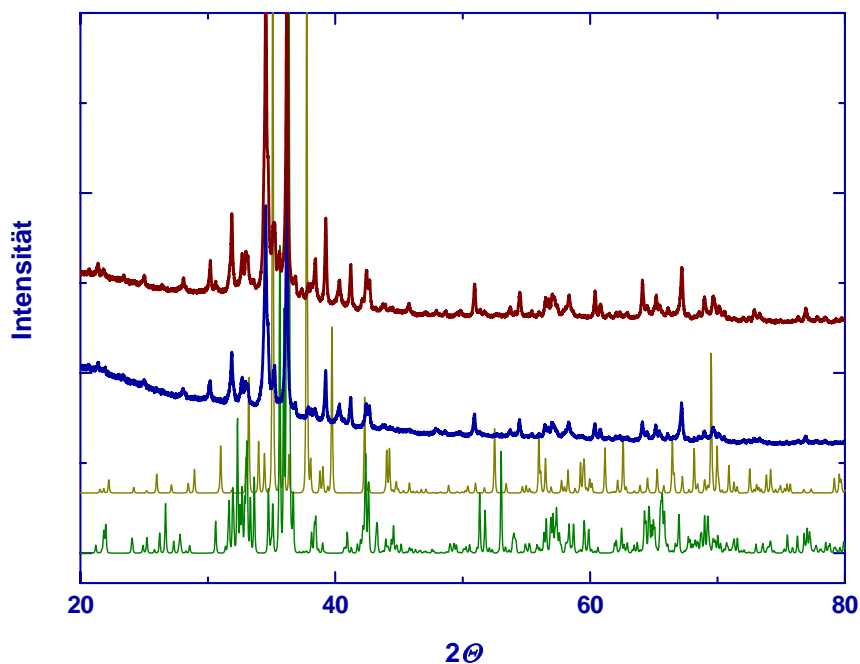


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme von intermetallischen Reguli der Gesamtzusammensetzung Eu_3In (blau) und Eu_8In_3 (rot) nach Wärmebehandlung bei 873 K, $\text{Co } K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit zwei berechneten Diffraktogramm von Eu_8In_3 (Strukturtyp Ca_8In_3 , grün) und Eu_8In_3 (Strukturtyp Yb_8In_3 , gelb).

¹³Dafür wäre eine Messung in Quarz-Kapillaren notwendig, die nur an Luft abgeschmolzen werden können. Die Proben sind jedoch luft- und hydrolyseempfindlich.

Die von Deiseroth et al. geäußerte Vermutung, dass im binären System Na-Hg weitere Verbindungen (neben Na_8Hg_3) existieren, die eine Aufklärung des Phasendiagramms erschweren, scheint auch auf das System Eu/Ca-In zuzutreffen (z.B. eine Hochtemperaturmodifikation von Eu_2In laut binären Phasendiagramm von Eu-In) [50; 52].

Mündlichen Berichten von M. Kirchner zufolge kann die Phase Eu_8In_3 (Strukturtyp Ca_8In_3) durch eine Schmelzreaktion von Eu, EuN und In im Lichtbogenofen (Gesamtzusammensetzung $(\text{Eu}_3\text{N})\text{In}$) und anschließenden Tempern in einer Nb(Ta)-Ampulle bei 1073 K erhalten werden. Meine eigenen Untersuchungen über eine alternative Synthese der direkten Nitridierung eines intermetallischen Regulus der Gesamtzusammensetzung Eu_3In bei 1073 K führten zu dem Hauptprodukt $(\text{Eu}_3\text{N})\text{In}$ und unbekanntem Nebenprodukten, jedoch nicht Eu_8In_3 (siehe Abbildung 4.6).

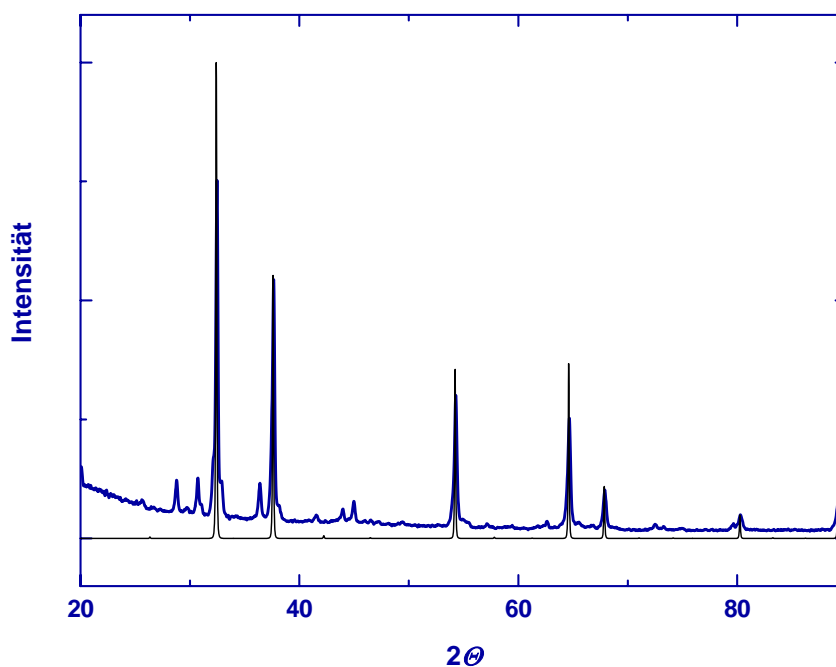


Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramm von $(\text{Eu}_3\text{N})\text{In}$ (blau), Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit dem berechneten Diffraktogramm von $(\text{Eu}_3\text{N})\text{In}$ (schwarz; Raumgruppentyp $Pm\bar{3}m$, $a = 478,12(1)$ pm).

4.3.3 EDX-Untersuchungen

Aus Ansätzen zur Darstellung der Verbindungen Eu_8In_3 und $\text{Ca}_4\text{Eu}_4\text{In}_3$, sowie $\text{Ca}_2\text{Eu}_6\text{In}_3$ (alle Strukturtyp Ca_8In_3) wurde an ausgewählten Einkristallen eine energiedispersive Röntgenspektroskopie durchgeführt. Einkristalle der Verbindung Eu_8In_3 (Strukturtyp Yb_8In_3)

wurden nur wenige erhalten und zunächst aufgrund der Luftempfindlichkeit zur Strukturbestimmung der Röntgenbeugung am Einkristall unterzogen. Eine EDX-Analyse der Tieftemperaturmodifikation von Eu₈In₃ konnte daher anschließend nicht durchgeführt werden. Weitere Elemente wie z.B. Ampullenmaterial Nb, Ta oder Targetmaterial Cu des Lichtbogenofens wurden nicht detektiert. Leichte Elemente (Ordnungszahl kleiner 11) sind mit dieser Analysenmethode nicht zu bestimmen. Die Zusammensetzungen der Verbindungen wurden im Rahmen der Genauigkeit dieser Messmethode bestätigt (Ergebnisse siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Ergebnisse der EDX-Messungen an Kristallen von Proben der Gesamtzusammensetzung Eu₈In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃ – Ergebnis aus Röntgenbeugung am Einkristall) und Ca₄Eu₄In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃ – Ergebnis aus Röntgenbeugung am Einkristall), sowie Ca₂Eu₆In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃), aufgrund der Probenpräparation und des unbekanntenen Aufnahmewinkels sind die Ergebnisse als halbquantitativ zu bewerten, weitere Elemente (Ampullenmaterial) wurden nicht detektiert.

Element	Stoffmengenanteil/Vertrauensbereich [%]	Zusammensetzung
Eu ₈ In ₃ -Kristall (Raumgruppentyp: $P\bar{1}$):		
Eu	71,30/6,88	Eu _{7,5} In ₃
In	28,70/3,77	
Ca ₄ Eu ₄ In ₃ -Kristall (Raumgruppentyp: $P\bar{1}$):		
Ca	35,74/2,85	Ca _{3,7} Eu _{3,7} In ₃
Eu	35,46/3,22	
In	28,80/2,46	
Ca ₂ Eu ₆ In ₃ -Kristall (Raumgruppentyp: $P\bar{1}$):		
Ca	15,57/2,02	Ca _{2,1} Eu _{8,5} In ₃
Eu	62,38/4,89	
In	22,05/1,68	

4.3.4 Trigonale Modifikation von Eu₈In₃

Einkristalle der Verbindung Eu₈In₃ wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen, gefolgt von einem Tempern bei 873 K (Dauer 198 h) im Röhrenofen mit einer anschließenden Abkühlrate von durchschnittlich 100 K/min (innerhalb von 6 min auf Raumtemperatur abgekühlt) erhalten.

4.3.4.1 Strukturverfeinerung

Die Reflexbedingungen $-h + k + l = 3n$ und $h0l$ mit $l = 2n$ führen zu den Raumgruppentypen $R3c$ und $R\bar{3}c$. Die Struktur der trigonalen Modifikation von Eu_8In_3 wurde im Raumgruppentyp $R\bar{3}c$ (Yb_8In_3 -Typ) gelöst. Details der kristallographischen Daten und ihrer Bestimmung sind in Tabelle 4.2, Ergebnisse der Strukturverfeinerung: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter in Tab. 4.3 und 4.4 enthalten.

Tabelle 4.2: Trigonale Modifikation von Eu_8In_3 (Strukturtyp Yb_8In_3), kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Trigonale Modifikation von Eu_8In_3	
Kristallgröße [mm^3]	0,2 x 0,2 x 0,2
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr.167)
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	12
Gitterparameter [pm]	$a = 957,7(1)$ $c = 5674(1)$
molares Volumen (V_m) [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	4506,6
berechnete Dichte (D_x) [g cm^{-3}]	6,898
Diffraktometer	RIGAKU ACF-7, CCD
Strahlung	Mo- $K_{\alpha 1}$ (0,7107Å)
Monochromator	Graphit
Messbereich	$7 \leq h \leq 7$ $6 \leq k \leq 7$ $-71 \leq l \leq 73$
Messgrenze ($\theta_{\min}; \theta_{\max}$) [$^\circ$]	1; 55
Temperatur der Messung [K]	295,15
Anzahl Parameter	52
Anzahl der Reflexe	3947
davon symmetrieunabhängig	584
Restelektronendichte [Å^{-3}]	1,07
R_{int}	0,0283
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	571
R_1	0,0197
wR_2	0,0396
Goof	1,203

Tabelle 4.3: Trigonale Modifikation von Eu₈In₃ (Strukturtyp Yb₈In₃), Atomkoordinaten sowie isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} der Atome.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} [pm ²]
Eu(1)	12 <i>c</i>	0	0	0,06032(1)	203(3)
Eu(2)	36 <i>f</i>	0,30442(6)	0,34013(7)	0,01779(1)	180(2)
Eu(3)	36 <i>f</i>	0,42119(7)	0,09025(7)	0,05211(1)	230(2)
Eu(4)	12 <i>c</i>	1/3	2/3	0,05417(1)	217(3)
In(1)	12 <i>c</i>	2/3	1/3	0,00630(2)	158(3)
In(2)	18 <i>e</i>	1/3	0,34739	1/16	170(3)
In(3)	6 <i>b</i>	0	0	0	190(5)

Tabelle 4.4: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Kristallstruktur der trigonale Modifikation von Eu₈In₃ (Strukturtyp Yb₈In₃).

Atom	Wyckoff-Lage	U_{11} [pm ²]	U_{22} [pm ²]	U_{33} [pm ²]	U_{23} [pm ²]	U_{13} [pm ²]	U_{12} [pm ²]
Eu(1)	12 <i>c</i>	200(5)	U_{11}	208(4)	0	U_{23}	100(2)
Eu(2)	36 <i>f</i>	177(4)	131(4)	222(2)	9(2)	37(2)	71(3)
Eu(3)	36 <i>f</i>	264(5)	284(5)	224(2)	16(2)	9(2)	199(4)
Eu(4)	12 <i>c</i>	231(5)	U_{11}	187(3)	0	U_{23}	116(2)
In(1)	12 <i>c</i>	135(6)	U_{11}	202(5)	0	U_{23}	68(3)
In(2)	18 <i>e</i>	182(7)	140(5)	201(4)	-22(2)	-43(4)	91(4)
In(3)	6 <i>b</i>	157(8)	U_{11}	255(7)	0	U_{23}	79(4)

4.3.4.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung Eu₈In₃ (Strukturtyp Yb₈In₃) kann anhand der Indiumteilstruktur beschrieben werden. Diese enthält ebene und gewellte hexagonale Netze, die in „erster Näherung die Topologie einer dichtesten Kugelpackung“ mit der Stapelfolge ... ABAC ... entlang der [001]-Richtung [52]. Sowohl in den Schichten des gewellten Typs A als auch in den planaren Schichten des Typs B und C liegen Abweichungen von der Idealposition vor. In der Struktur sind 3 gewellte Schichten des Typs A, als auch 3 ebene Schichten der Typen B und C zu unterscheiden. Daraus resultiert erst eine Deckungsgleichheit zwischen der ersten und der 13. Schicht. Es ergibt sich eine tatsächliche Stapelabfolge ...A₁B₁A₂C₁A₃B₂A₁C₂A₂B₃A₃C₃... entlang der [001]-Richtung. Die Abweichungen der packungsbildenden Atome (In) bewirken relativ starke Verzerrungen der EuIn₄-Tetraeder und EuIn₆-Oktaeder. Die Oktaederlücken werden vollständig und die Tetraederlücken zu 5/6 durch Eu in einer geordneten Struktur besetzt. Die Abweichungen der In-Atome von ihren Ideallagen führen zu Abständen zwischen

dem Zentrum der Tetraederlücke und den benachbarten In-Atomen, die zu gering sind für eine Besetzung dieser Tetraederlücke durch Europium.

Die Kristallstruktur kann ebenso als ein dreidimensionales Netzwerk aus ecken-, kanten- und flächenverknüpften verzerrten Tetraedern EuIn_4 beschrieben werden. Die Flächenverknüpfungen der Tetraeder treten erwartungsgemäß zwischen In-Schichten mit hexagonaler Stapelabfolge auf. Diese treten im speziellen zwischen den $\text{Eu}(4)$ -Atomen auf, deren interatomarer Abstand mit einem Wert von 330,89 pm deutlich geringer als die kürzesten Abstände im elementaren Europium (396,47 pm) ausfällt. Dieser bemerkenswert kurze Abstand kann mit ionischen Bindungsanteilen in einer dichtesten Kugelpackung erklärt werden. Ein ähnlich kurzer interatomarer Eu-Eu-Abstand existiert in der Verbindung $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{In}^{14}$ ($y \leq 1$; Eu-Eu: 338,1 pm). In der kubischen Perowskit-Struktur des $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{In}$ besetzen die Eu-Ionen die Zentren flächenverknüpfter EuN_2In_4 -Oktaeder im Gegensatz zu der trigonalen Modifikation des Eu_8In_3 (flächenverknüpfte Tetraeder).

Die Stapelabfolge der EuIn_4 -Tetraederschichten lautet $\dots A_1 B_1 A_2 C_1 A_3 B_2 A_1 C_2 A_2 B_3 A_3 C_3 \dots$, wie bereits erwähnt. Die unterschiedlichen Schichten der Typen A, B und C sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

Obwohl die Oktaederlücken in der Struktur des trigonalen Eu_8In_3 vollständig und die Tetraederlücken nur zu 5/6 durch Eu besetzt werden, liegt Europium bevorzugt tetraedrisch koordiniert vor. Nach eigenem Ermessen wurde ein interatomarer Abstand Eu-In von 440 pm für die erste Koordinationsphäre festgelegt¹⁵. Daraus ergibt sich für $\text{Eu}(3)$, das in der Oktaederlücke lokalisiert ist, ein verzerrtes Tetraeder mit interatomaren Abständen $\text{Eu}(3)$ -In zwischen 335,59(4) pm und 435,66(4) pm. Weitere koordinierende In-Atome des $\text{Eu}(3)$ weisen einen Abstand von 471,94(5) pm und 497,32(6) auf.

Im EuIn_4 -Tetraedernetzwerk eingebettet liegen Schichten, bestehend aus kantenverknüpften $\text{Eu}_{10}\text{In}(1)$ - und $\text{Eu}_8\text{In}(3)$ -Polyedern (verzerrte Würfel) vor. Fornasini beschrieb diese $M_{10}X$ -Polyeder als verzerrte zweifach überkappte tetragonale Antiprismen oder verzerrte Kubikosaeder [42; 49]. Nach Fornasini werden in diesem Fall zwei Schichten von In-zentrierten Polyedern unterschieden, die in c -Richtung alternieren und entsprechend der Symmetrie ihre Orientierung wechseln. Die erste Schicht besteht aus zwei verzerrten Kubikosaedern, die von 4 verzerrten Würfeln flankiert werden, während die zweite Schicht

¹⁴Die Gitterparameter des $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{In}$ wurden durch Pulverdiffraktometrie an einer mehrphasigen Probe der Gesamtzusammensetzung $(\text{Eu}_3\text{N})\text{In}$ bestimmt (siehe Abb. ...). In der Verbindung $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{In}$ liegen neben N^{3-} -Ionen Eu^{2+} -Ionen vor. Die Oxidationsstufe von In ist unbekannt. Das Vorliegen von Europium in der Oxidationsstufe $\neq 0$ ist ausgeschlossen, in anbetracht des Atomradius $r_{\text{R}}(\text{Eu}) = 208,4$ pm verglichen mit den interatomaren Abständen Eu-Eu in Eu_8In_3 (Strukturtyp Yb_8In_3) und in $(\text{Eu}_3\text{N}_y)\text{In}$.

¹⁵Innerhalb interatomarer Abstände Eu-In von 440 pm ergeben sich sinnvolle Polyeder.

aus 5 verzerrten Kubikosaedern besteht. Die Eu₁₀In(1)-Polyeder gleichen im Grundaufbau den Frank-Kasper-Polyedern. Sie bestehen ebenfalls vollständig aus Dreiecksflächen. Im Gegensatz zu den Frank-Kasper-Polyedern grenzen nur 4 – 6 Dreiecksflächen über einen Eckpunkt aneinander (Abb. 4.7), die auf die Zahl der koordinierenden Eu-Atome zurückzuführen ist. Per Definition müssen in Frank-Kasper-Polyedern mindestens 5 Dreiecke in jedem Eckpunkt angrenzen [56].

In der Struktur der trigonalen Modifikation Eu₈In₃ wird In(2) von Europium in Analogie zu In(1) in Form eines verzerrten Kubikosaeders koordiniert (interatomare Abstände zwischen In(2) und koordinierenden Eu-Atomen betragen zwischen 326,08(7) pm und 372,70(8) pm; siehe Tab. 4.5).

Tabelle 4.5: Ausgewählte interatomare Abstände in der trigonalen Modifikation von Eu₈In₃ (Strukturtyp Yb₈In₃), Abstände innerhalb einer Tetraederlücke wurden mit [4*t*] innerhalb einer Oktaederlücke mit [6*o*] markiert.

Interatomare Abstände [pm]			
Eu(1) – Eu(2)	392,87(8)	Eu(2) – Eu(2)	370,01(7)
Eu(1) – Eu(3)	370,78(8)	Eu(3) – Eu(3)	383,1(1)
Eu(2) – Eu(3)	363,71(8)	Eu(4) – Eu(4)	330,9(2)
Eu(2) – Eu(4)	364,01(8)	Eu(3) – Eu(4)	371,00(8)
In(1) – In(1)	557,51(6)	In(1) – In(2)	545,38(8)
In(1) – In(3)	554,07(6)	In(2) – In(2)	529,60(8)
In(2) – In(3)	574,41(8)		
Eu(1) – In(2) [4 <i>t</i>]	351,34(7)	Eu(1) – In(3) [4 <i>t</i>]	342,2(1)
Ø Eu(1) – In: 346,8			
Eu(2) – In(1) [4 <i>t</i>]	329,52(8)	Eu(2) – In(2) [4 <i>t</i>]	372,70(8)
Eu(2) – In(1) [4 <i>t</i>]	356,24(4)	Eu(2) – In(3) [4 <i>t</i>]	326,08(7)
Ø Eu(2) – In: 346,1			
Eu(3) – In(1) [6 <i>o</i>]	349,72(9)	Eu(3) – In(2) [6 <i>o</i>]	346,2(1)
Eu(3) – In(1) [6 <i>o</i>]	497,32(6)	Eu(3) – In(2) [6 <i>o</i>]	335,59(4)
Eu(3) – In(3) [6 <i>o</i>]	471,94(5)	Eu(3) – In(2) [6 <i>o</i>]	435,66(4)
Ø Eu(3) – In: 406,1			
Eu(4) – In(2) [4 <i>t</i>]	347,7(1)	Eu(4) – In(1) [4 <i>t</i>]	343,1(1)
Ø Eu(4) – In: 345,4			

Bei genauerer Betrachtung handelt es sich jedoch um ein stark verzerrtes Ikosaeder Eu₁₂In(2) unter Einbeziehung der Eu(3)-Atome (interatomarer Abstand In(2)-Eu(3): 435,61(4) pm, siehe Abb. 4.7b). Diese Ikosaeder befinden sich zwischen Schichten mit hexagonaler Stapelabfolge.

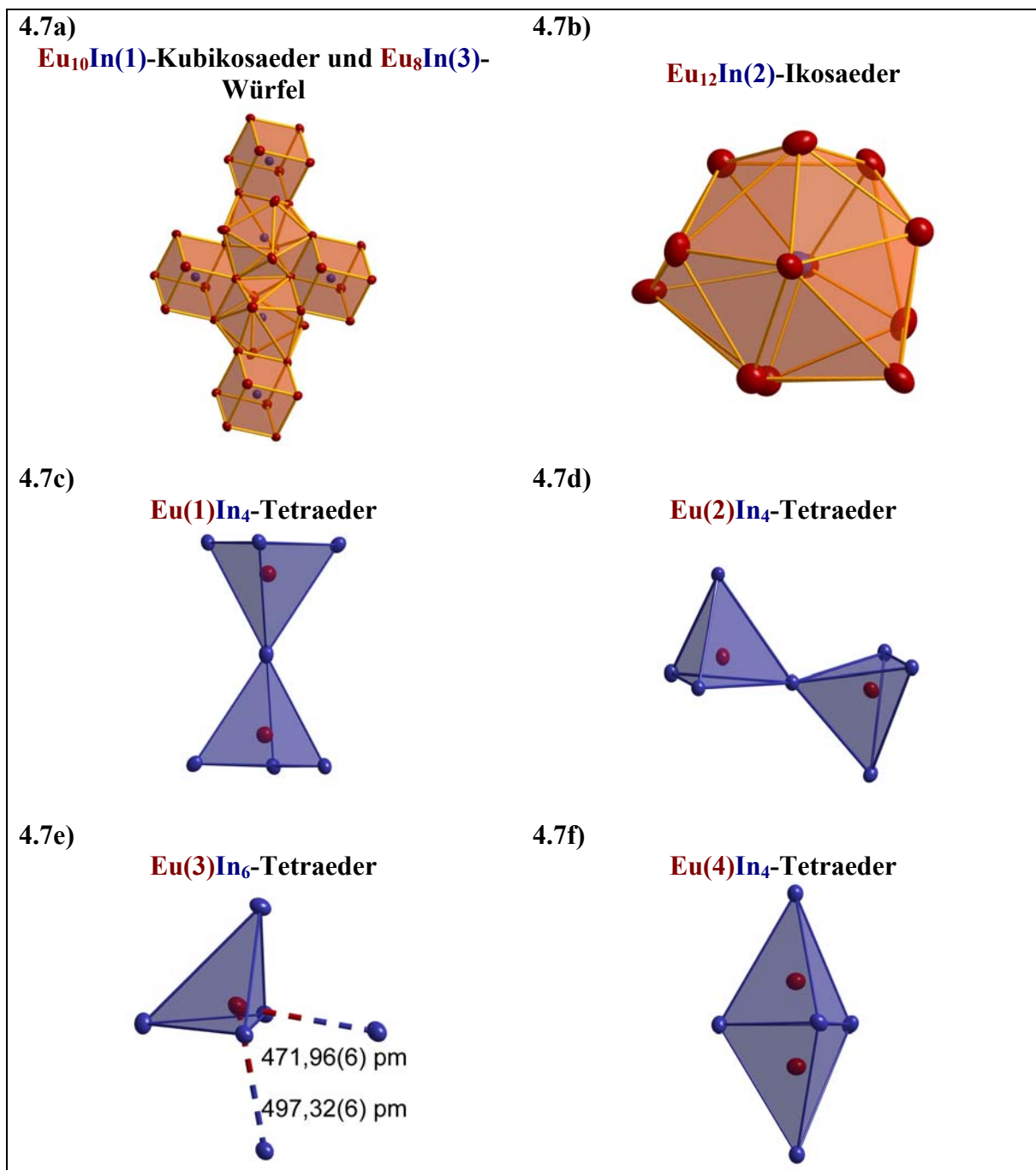


Abbildung 4.7: Darstellung der einzelnen Polyeder in Eu_8In_3 (trigonalen Modifikation, Strukturtyp Yb_8In_3) und ihre Verknüpfung. a) Über Kanten verknüpfte verzerrte Kubikosaeder Eu_{10}In (In(1)), sowie verzerrte Würfel Eu_8In (In(3)); b) Stark verzerrter Ikosaeder Eu_{12}In (In(2)); c und d) Über Ecken verknüpfte verzerrte Tetraeder EuIn_4 (Eu(1), Eu(2)); e) Verzerrter Tetraeder EuIn_6 (Eu(3): 4+2-Koordination), Atome innerhalb eines interatomaren Abstandes bis 440 pm (subjektiv festgelegt) liegen innerhalb der ersten Koordinationsphäre; f) Verzerrte Tetraeder EuIn_4 (Eu(4)) über eine gemeinsame Fläche verknüpft.

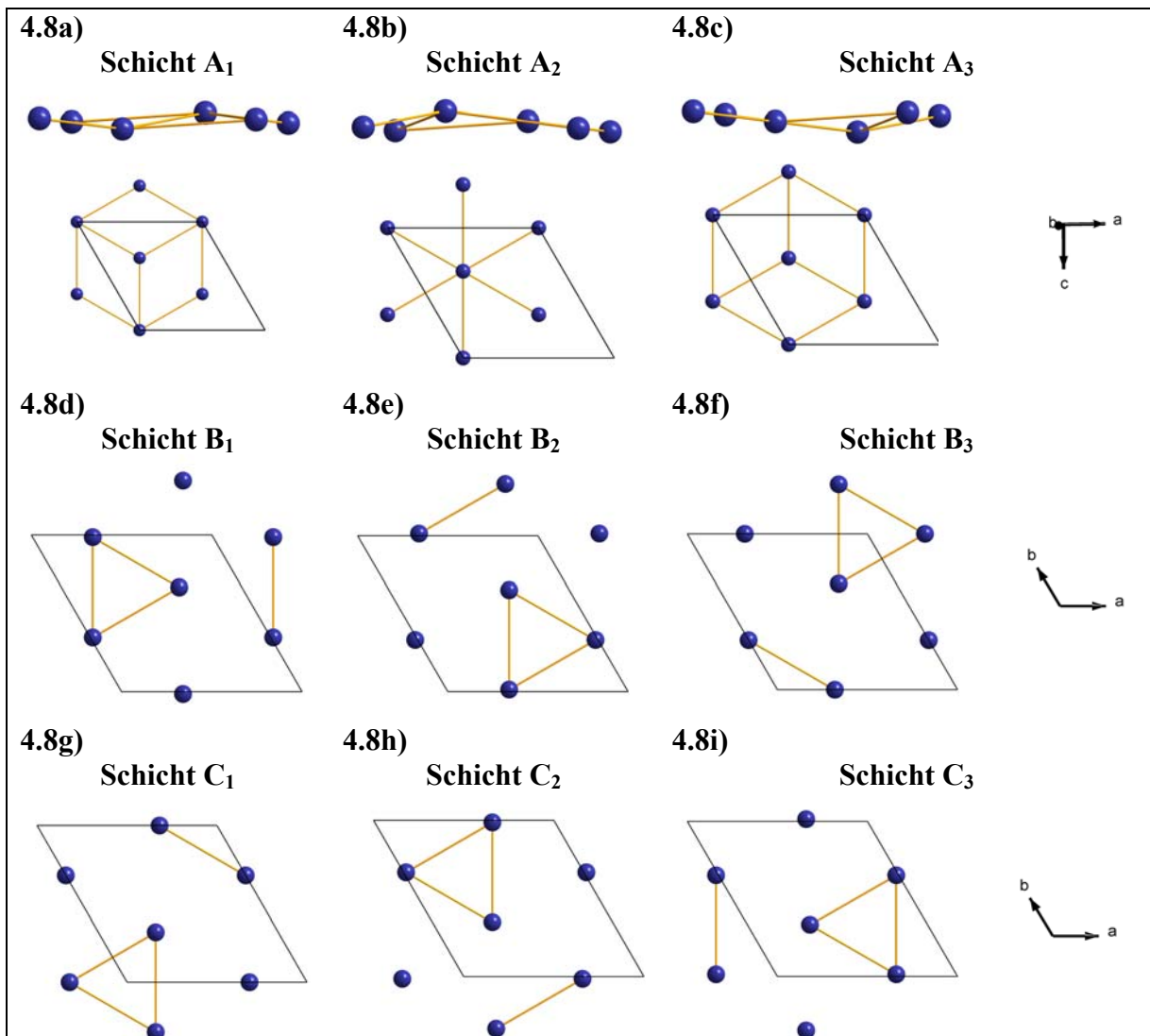


Abbildung 4.8: Darstellung der einzelnen Schichten des gewellten Typs A und der ebenen Typen B und C in Eu_8In_3 (trigonale Modifikation, Strukturtyp Yb_8In_3). Die kürzesten interatomaren In-In-Abstände innerhalb der B- und C-Schichten (kleiner 530 pm) und A-Schichten (555 pm) wurden zur besseren Veranschaulichung mit einem Strich verbunden. Blick auf die Schichten des Typs A aus $[010]$ -Richtung leicht versetzt, um die Schicht vollständig darzustellen, Blick auf die Schichten des Typs B und C aus $[001]$ -Richtung. Für die Schichten B und C wurden die Achsen der Elementarzelle für eine bessere Orientierung eingezeichnet (schwarze Linien).

Die Verzerrung des Ikosaeders kommt auch in den anisotropen Auslenkungsparameter U_{12} von $\text{Eu}(3)$ und $\text{In}(2)$ zum Ausdruck. Die Schwingungsellipsoide von $\text{Eu}(3)$ und $\text{In}(2)$ sind entlang dieser Verzerrung in Richtung U_{12} elongiert.

4.3.5 Triklone Modifikation von Eu_8In_3

Einkristalle einer weiteren Modifikation der Zusammensetzung Eu_8In_3 wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen, gefolgt durch Tempern bei 923 K (Dauer 336 h) im Röhrenofen mit einer anschließenden Abkühlrate von durchschnittlich 650 K/min (innerhalb von 1 min auf Raumtemperatur abgekühlt, Ampulle in Wasser eingetaucht) erhalten.

Die triklone Modifikation von Eu_8In_3 (Ca_8In_3 -Typ), deren Existenz aufgrund der Arbeiten von M. Kirchner vermutet wurde, konnte mit den eigenen Forschungsarbeiten anhand von Röntgenbeugungsmessungen am Einkristall bestätigt werden.

4.3.5.1 Strukturverfeinerung

Für die triklone Modifikation von Eu_8In_3 kommen die Raumgruppentypen $P1$ und $P\bar{1}$ in Frage. Die Struktur der triklinen Modifikation von Eu_8In_3 wurde in dem Raumgruppentyp $P\bar{1}$ (Ca_8In_3 -Typ) gelöst. Details der kristallographischen Daten und ihrer Bestimmung sind in Tabelle 4.6, Ergebnisse der Strukturverfeinerung: (Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter) in den Tabellen 4.7 und 4.8 enthalten. Nach Verfeinerung der Struktur verbleibt eine Restelektronendichte von $3,1 \text{ \AA}^{-3}$ auf einer Lage $2i$ (0,3016; 0,3988; 0,1676). Diese Lage bleibt unbesetzt, aufgrund eines zu geringen Abstandes zu $\text{Eu}(2)$ (84 pm).

Tabelle 4.6: Triklone Modifikation von Eu₈In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃), kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Triklone Modifikation von Eu₈In₃	
Kristallgröße [mm ³]	0,2 x 0,2 x 0,3
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	2
Gitterparameter [pm; °]	$a = 992,7(2); \alpha = 99,14(3)$ $b = 998,1(2); \beta = 101,17(3)$ $c = 1007,9(2); \gamma = 119,45(3)$
molares Volumen (V_m) [cm ³ ·mol ⁻¹]	814,4
berechnete Dichte (D_x) [g·cm ⁻³]	6,3616
Diffraktometer	Oxford-diffraction <i>EXCALIBUR 3</i> , CCD
Strahlung	Mo-K _{α1} (0,7107Å)
Monochromator	Graphit
Messbereich	$12 \leq h \leq 12$ $12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$
Messgrenze ($\Theta_{\min}, \Theta_{\max}$) [°]	1; 55
Temperatur der Messung [K]	295,15
Anzahl Parameter	114
Anzahl der Reflexe	13934
davon symmetrieunabhängig	3077
Restelektronendichte [Å ⁻³]	3,1
R_{int}	0,0659
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	2827
R_1	0,0492
wR_2	0,0833
Goof	0,849

Tabelle 4.7: Atomkoordinaten der triklinen Modifikation von Eu₈In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃), sowie isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} der Atome.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} [pm ²]
Eu(1)	2i	0,4227(1)	0,77103(9)	0,39271(8)	286(2)
Eu(2)	2i	0,3788(1)	0,3993(1)	0,14525(8)	324(2)
Eu(3)	2i	0,20257(9)	0,50002(9)	0,61358(9)	303(2)
Eu(4)	2i	0,0349(1)	0,70115(9)	0,14779(8)	315(2)
Eu(5)	2i	0,8326(1)	0,87934(9)	0,61316(9)	312(2)
Eu(6)	2i	0,4591(1)	0,0606(1)	0,17006(9)	367(2)
Eu(7)	2i	0,9632(1)	0,2942(1)	0,20652(9)	393(2)
Eu(8)	2i	0,7301(1)	0,8449(1)	0,20427(9)	390(2)
In(1)	1a	0	0	0	275(4)
In(2)	1h	½	½	½	282(4)
In(3)	2i	0,8258(1)	0,1624(1)	0,4745(1)	275(3)
In(4)	2i	0,3281(1)	0,6631(1)	0,9994(1)	260(2)

Tabelle 4.8: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Kristallstruktur der triklinen Modifikation von Eu₈In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃).

Atom	Wyckoff-Lage	U_{11} [pm ²]	U_{22} [pm ²]	U_{33} [pm ²]	U_{23} [pm ²]	U_{13} [pm ²]	U_{12} [pm ²]
Eu(1)	2i	302(4)	345(5)	295(4)	126(4)	115(4)	218(4)
Eu(2)	2i	391(5)	311(4)	257(4)	83(3)	60(4)	196(4)
Eu(3)	2i	246(4)	297(4)	332(5)	67(4)	113(4)	121(4)
Eu(4)	2i	276(5)	304(4)	288(5)	69(4)	66(4)	117(4)
Eu(5)	2i	299(5)	253(4)	323(5)	80(3)	58(4)	122(4)
Eu(6)	2i	433(5)	269(4)	372(5)	108(4)	162(4)	154(4)
Eu(7)	2i	527(6)	550(6)	330(5)	209(4)	194(4)	408(5)
Eu(8)	2i	268(5)	437(5)	314(5)	-7(4)	89(4)	120(4)
In(1)	1a	322(9)	262(8)	239(8)	73(6)	112(7)	148(7)
In(2)	1h	288(9)	296(8)	272(8)	90(7)	94(7)	160(7)
In(3)	2i	269(6)	264(6)	292(6)	85(5)	99(5)	140(5)
In(4)	2i	234(6)	250(6)	260(5)	71(4)	44(4)	119(5)

4.3.5.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur von Eu₈In₃ kann als eine Verzerrungsvariante vom flächenzentrierten kubischen BiF₃-Typ beschrieben, wie bereits Fornasini für das isotype Ca₈In₃ erkannte [42]. Die Lagen der Bi-Atome werden durch Indium besetzt. Mit Abweichungen von den Idealpositionen der F-Atome werden die Oktaederlücken vollständig, sowie 5/6 der Tetraederlücken durch

Europium besetzt. Im Eu_8In_3 (Ca_8In_3 -Strukturtyp) liegen verzerrte Kubikosaeder, Würfel und Ikosaeder nebeneinander vor.

Die Abweichung der In-Atome von ihren Idealpositionen führt zu der unbesetzten Lage (Tetraederlücke) im Vergleich zum BiF_3 -Typ. Wie in der trigonalen Modifikation von Eu_8In_3 bleiben $1/6$ der Tetraederlücken unbesetzt, aufgrund zu geringer Abstände zu den benachbarten packungsbildenden In-Atomen.

Die Struktur kann als ein dreidimensionales Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften verzerrten Tetraedern EuIn_4 beschrieben werden. Das Maß der Verzerrung wird besonders aus den interatomaren Abständen des $\text{Eu}(5)\text{-In}_4$ -Tetraeders deutlich (siehe Tabelle 4.9), die zwischen $336,83(8)$ pm und $385,81(8)$ pm liegen. Die geringe Packungsdichte (der hohe Grad der Verzerrung) wird auch durch die isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} der Eu-Atome ersichtlich¹⁶ (siehe Tabelle 4.7). Die Oktaeder sind ebenfalls stark verzerrt. In Analogie zur trigonalen Modifikation des Eu_8In_3 liegt Europium bevorzugt in tetraedrischer Koordination vor. Interatomare Abstände des in der Oktaederlücke lokalisierten $\text{Eu}(6)$ für einen Koordinationspolyeder $\text{Eu}(6)\text{In}_4$ liegen zwischen $348,6(1)$ pm und $424,3(1)$ pm. Die $\text{In}(2)$ - ($510,4$ pm) und $\text{In}(4)$ -Atome ($485,3$ pm) befinden sich in 2. Koordinationsphäre. Für das $\text{Eu}(6)$ -Atom ergibt sich daher eine $4 + 2$ -Koordination. Bei Betrachtung der interatomaren Abstände $\text{Eu}(7)\text{-In}$ und $\text{Eu}(8)\text{-In}$ unter dem Aspekt der in Kapitel 4.3.4.2 getroffenen Konvention (1. Koordinationsphäre innerhalb eines interatomaren Abstandes von 440 pm) besteht für $\text{Eu}(7)$ und $\text{Eu}(8)$ eine $3 + 3$ -Koordination. Sowohl diese unterschiedlich großen interatomaren Abstände in den EuIn_6 -Oktaedern als auch die damit verbundenen großen Schwingungsellipsoide der $\text{Eu}(6)$, $\text{Eu}(7)$ und $\text{Eu}(8)$ belegen noch einmal die starke Verzerrung der triklinen Modifikation des Eu_8In_3 .

In diesem EuIn_4 -Tetraedernetzwerk liegen Schichten aus kantenverknüpften verzerrten Ikosaedern Eu_{12}In und Kubikosaedern Eu_{10}In , sowie Schichten aus kantenverknüpften Kubikosaedern Eu_{10}In und Würfeln Eu_8In vor (siehe Abbildung 4.9). Ebenso wie die EuIn_4 -Tetraeder und die EuIn_6 -Oktaeder liegen auch die $\text{Eu}_{12}\text{In}(1)$ -Ikosaeder verzerrt vor. Interatomare Abstände innerhalb dieses Polyeders liegen zwischen $353,5(1)$ pm und $424,3(1)$ pm. Neben dem verzerrten Ikosaeder existieren in der triklinen Modifikation von Eu_8In_3 (Strukturtyp Ca_8In_3) Kubikosaeder, die vollständig aus Dreiecksflächen bestehen und den Frank-Kasper-Polyedern ähneln. Die verzerrten Würfel stellen somit in dieser Struktur die einzigen Polyeder dar, deren Grundflächen nicht aus Dreiecken bestehen.

¹⁶Große Auslenkungsparameter U_{eq} sind ein Indiz für zu große interatomare Abstände.

Tabelle 4.9: Interatomare Abstände in der triklinen Modifikation von Eu₈In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃), Abstände innerhalb einer Tetraederlücke wurden mit [4*t*] innerhalb einer Oktaederlücke mit [6*o*] markiert. Ø Eu(...)-In-Abstände: über alle Abstände innerhalb des Polyeders gemittelter Wert. Neben den interatomaren Abständen Eu – In wurden die kürzesten Abstände Eu – Eu und In – In angegeben.

Interatomare Abstände [pm]			
Eu(1) – In(2) [4 <i>t</i>]	330,5(2)	Eu(1) – In(3) [4 <i>t</i>]	373,7(1)
Eu(1) – In(2) [4 <i>t</i>]	377,8(2)	Eu(1) – In(4) [4 <i>t</i>]	342,41(8)
Ø Eu(1) – In: 356,1			
Eu(2) – In(1) [4 <i>t</i>]	366,6(2)	Eu(2) – In(3) [4 <i>t</i>]	340,5(2)
Eu(2) – In(4) [4 <i>t</i>]	335,3(1)	Eu(2) – In(3) [4 <i>t</i>]	375,7(2)
Ø Eu(2) – In: 354,5			
Eu(3) – In(2) [4 <i>t</i>]	337,4(3)	Eu(3) – In(3) [4 <i>t</i>]	366,6(1)
Eu(3) – In(2) [4 <i>t</i>]	374,3(2)	Eu(3) – In(4) [4 <i>t</i>]	336,7(1)
Ø Eu(3) – In: 353,75			
Eu(4) – In(1) [4 <i>t</i>]	366,9(1)	Eu(4) – In(2) [4 <i>t</i>]	356,7(2)
Eu(4) – In(3) [4 <i>t</i>]	342,5(3)	Eu(4) – In(3) [4 <i>t</i>]	366,7(2)
Ø Eu(4) – In: 358,2			
Eu(5) – In(1) [4 <i>t</i>]	366,6(1)	Eu(5) – In(2) [4 <i>t</i>]	336,83(8)
Eu(5) – In(4) [4 <i>t</i>]	337,8(2)	Eu(5) – In(2) [4 <i>t</i>]	385,81(8)
Ø Eu(5) – In: 356,8			
Eu(6) – In(4) [6 <i>o</i>]	485,3(2)	Eu(6) – In(1) [6 <i>o</i>]	424,3(1)
Eu(6) – In(2) [6 <i>o</i>]	383,9(2)	Eu(6) – In(3) [6 <i>o</i>]	348,6(1)
Eu(6) – In(2) [6 <i>o</i>]	510,4(2)	Eu(6) – In(3) [6 <i>o</i>]	350,5(1)
Ø Eu(6) – In: 417,2			
Eu(7) – In(4) [6 <i>o</i>]	475,0(2)	Eu(7) – In(1) [6 <i>o</i>]	353,5(1)
Eu(7) – In(2) [6 <i>o</i>]	341,7(1)	Eu(7) – In(3) [6 <i>o</i>]	346,7(1)
Eu(7) – In(2) [6 <i>o</i>]	498,2(2)	Eu(7) – In(3) [6 <i>o</i>]	482,6(2)
Ø Eu(7) – In: 416,3			
Eu(8) – In(4) [6 <i>o</i>]	491,1(2)	Eu(8) – In(1) [6 <i>o</i>]	359,0(1)
Eu(8) – In(2) [6 <i>o</i>]	341,4(2)	Eu(8) – In(3) [6 <i>o</i>]	346,0(2)
Eu(8) – In(2) [6 <i>o</i>]	497,9(2)	Eu(8) – In(3) [6 <i>o</i>]	485,9(2)
Ø Eu(8) – In: 420,2			
Eu(2) – Eu(8)	356,7(2)	In(3) – In(4)	553,3(1)

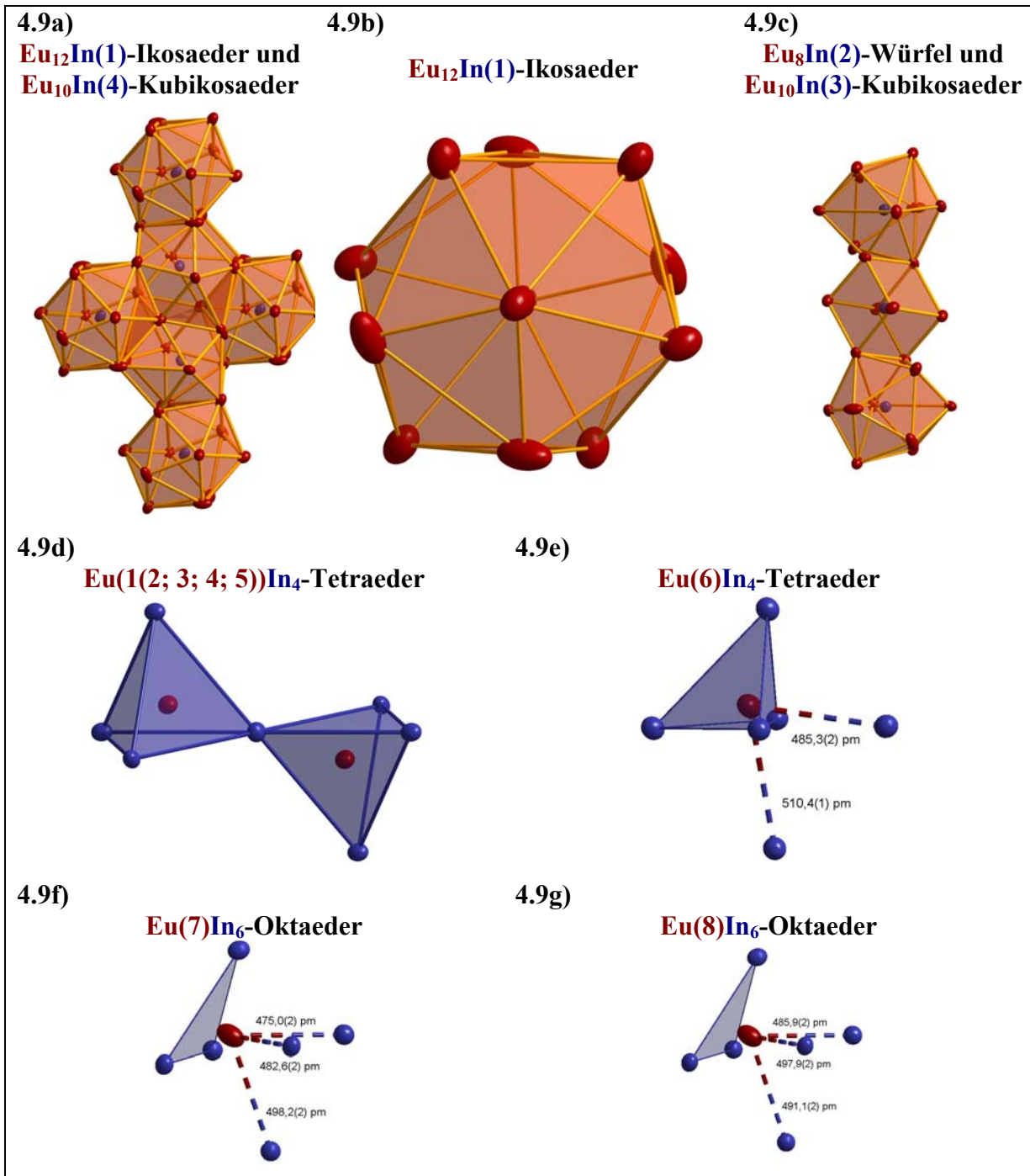


Abbildung 4.9: Darstellung der einzelnen Polyeder in der triklinen Modifikation von Eu_8In_3 und ihre Verknüpfung. a) Über Kanten verknüpfte verzerrte Kubikosaeder $\text{Eu}_{10}\text{In}(4)$, sowie verzerrte Ikosaeder $\text{Eu}_{12}\text{In}(1)$; b) Verzerrter Ikosaeder $\text{Eu}_{12}\text{In}(1)$ einzeln dargestellt; c) Verzerrte Kubikosaeder $\text{Eu}_{10}\text{In}(3)$ verknüpft über Kanten mit einem verzerrten Würfel $\text{Eu}_8\text{In}(2)$; d) Eckenverknüpfte verzerrte EuIn_4 -Tetraeder (Verknüpfung der Tetraeder von $\text{Eu}(1)$ bis $\text{Eu}(5)$ entsprechen der Darstellung); e) Verzerrte $\text{Eu}(6)\text{In}_4$ -Tetraeder (4+2-Koordination); f und g) $\text{Eu}(7; 8)\text{In}_6$ -Oktaeder (3+3-Koordination).

4.3.6 Ca_xEu_{8-x}In₃ – quasibinäre Verbindung des Strukturtyps Ca₈In₃

Neben den Strukturuntersuchungen zu den rein binären Phasen Eu₈In₃ wurde die Abhängigkeit der Struktur vom Ionenradius durch Substitution Eu/Ca geprüft. Einkristalle der quasibinären Verbindung der Zusammensetzung Ca₄Eu₄In₃ wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen, gefolgt von einem Tempern bei 873 K (Dauer 336 h) im Röhrenofen mit einer anschließenden Abkühlrate von durchschnittlich 600 K/min (innerhalb von 1 min abgekühlt, Ampulle in Wasser eingetaucht) erhalten.

Strukturanalysen an einem Einkristall der Zusammensetzung Ca₄Eu₄In₃ führen zu den in den Tabellen 4.10 bis 4.12 aufgeführten Ergebnissen.

Tabelle 4.10: Ca₄Eu₄In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃), kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Ca₄Eu₄In₃	
Kristallgröße [mm ³]	0,2 x 0,2 x 0,3
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	2
Gitterparameter [pm; °]	$a = 975,2(2); \alpha = 99,12(3)$ $b = 987,1(2); \beta = 101,06(3)$ $c = 992,8(2); \gamma = 119,59(3)$
molares Volumen (V_m) [cm ³ ·mol ⁻¹]	778,9
berechnete Dichte (D_x) [g·cm ⁻³]	4,7434
Diffraktometer	Oxford-diffraction <i>EXCALIBUR 3</i> , CCD
Strahlung	Mo-K _{α1} (0,7107Å)
Monochromator	Graphit
Messbereich	$12 \leq h \leq 12$ $12 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$
Messgrenze ($\Theta_{\min}; \Theta_{\max}$) [°]	1; 55
Temperatur der Messung [K]	295,15
Anzahl Parameter	122
Anzahl der Reflexe	8801
davon symmetrieunabhängig	3508
Restelektronendichte [Å ⁻³]	1,6
R_{int}	0,0292
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	3374
R_1	0,0262
wR_2	0,0553
Goof	0,952

Die quasibinäre Verbindung Ca₄Eu₄In₃ kristallisiert wie die trikline Modifikation von Eu₈In₃ im Raumgruppentyp $P\bar{1}$ (Strukturtyp Ca₈In₃). Die Struktur ist analog zu Kapitel 4.3.5 als Verzerrungsvariante (Stapelabfolge ABC) des flächenzentrierten kubischen BiF₃-Typ mit 1/6 unbesetzter Tetraederlücken anzusehen. Die Oktaederlücken werden im Gegensatz zu den Tetraederlücken vollständig besetzt. Die Struktur kann als ein dreidimensionales Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften verzerrten Tetraedern EuIn₄ beschrieben werden.

Tabelle 4.11: Atomkoordinaten der Verbindung Ca₄Eu₄In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃), die isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} der Atome.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzung	U_{eq} [pm ²]
Eu/Ca(1)	2i	0,42132(5)	0,77043(6)	0,39011(5)	0,537(2)/0,463	189(2)
Eu/Ca(2)	2i	0,62006(7)	0,59985(6)	0,85441(5)	0,463(2)/0,537	227(2)
Eu/Ca(3)	2i	0,20092(6)	0,50086(6)	0,61156(5)	0,485(2)/0,515	203(2)
Eu/Ca(4)	2i	0,03177(6)	0,70110(6)	0,14918(5)	0,496(2)/0,504	216(2)
Eu/Ca(5)	2i	0,83553(6)	0,87868(6)	0,61021(6)	0,411(2)/0,589	215(2)
Eu/Ca(6)	2i	0,54517(5)	0,93887(5)	0,82900(4)	0,747(2)/0,253	249(1)
Eu/Ca(7)	2i	0,03499(8)	0,70400(8)	0,79502(6)	0,413(2)/0,587	302(2)
Eu/Ca(8)	2i	0,72911(7)	0,84086(8)	0,20374(6)	0,388(2)/0,612	306(2)
In(1)	1a	0	0	0	1	191(1)
In(2)	1h	½	½	½	1	188(1)
In(3)	2i	0,82430(5)	0,15925(5)	0,47347(4)	1	184(1)
In(4)	2i	0,32753(5)	0,66236(5)	0,99989(4)	1	181(1)

In diesem Netzwerk liegen Schichten aus kantenverknüpften Ikosaedern Ca_xEu_{12-x}In(1) und Kubikosaedern Ca_xEu_{10-x}In(4), sowie Schichten aus kantenverknüpften Kubikosaedern Ca_xEu_{10-x}In(3) und Würfeln Ca_xEu_{8-x}In(2) vor. Die Besetzungsparameter von Eu/Ca(6) Eu/Ca(7) und Eu/Ca(8) geben eine Teilordnung Eu/Ca wieder. Diese ist jedoch nicht auf Oktaeder- und Tetraederlücken bezogen.

Tabelle 4.12: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Kristallstruktur von Ca₄Eu₄In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃).

Atom	Wyckoff-Lage	U_{11} [pm ²]	U_{22} [pm ²]	U_{33} [pm ²]	U_{23} [pm ²]	U_{13} [pm ²]	U_{12} [pm ²]
Eu/Ca(1)	2i	196(2)	233(3)	202(2)	92(2)	86(2)	145(2)
Eu/Ca(2)	2i	295(3)	220(3)	173(3)	58(2)	39(2)	155(2)
Eu/Ca(3)	2i	162(3)	185(3)	233(3)	32(2)	82(2)	75(2)
Eu/Ca(4)	2i	192(3)	196(3)	179(3)	48(2)	32(2)	60(2)
Eu/Ca(5)	2i	186(3)	171(3)	248(3)	64(2)	19(2)	84(2)
Eu/Ca(6)	2i	291(2)	169(2)	266(2)	76(1)	111(2)	100(2)
Eu/Ca(7)	2i	473(4)	457(4)	237(3)	180(3)	172(3)	389(3)
Eu/Ca(8)	2i	167(3)	344(4)	229(3)	-47(2)	62(2)	53(3)
In(1)	1a	243(3)	155(3)	180(3)	49(2)	98(2)	101(2)
In(2)	1h	191(3)	200(3)	188(3)	58(2)	72(2)	111(2)
In(3)	2i	192(2)	172(2)	192(2)	51(1)	78(2)	97(2)
In(4)	2i	151(2)	171(2)	191(2)	54(4)	15(1)	78(2)

Die Eu/Ca(7)In₆- und Eu/Ca(8)In₆-Oktaeder werden prozentual mehr durch Calcium als durch Europium besetzt. Bei Betrachtung aller Eu/Ca-Lagen, ergibt sich jedoch gemittelt eine Gleichverteilung Eu/Ca für die Oktaederlücken und ebenso für die Tetraederlücken. Nur unter Vorbehalt kann von einer Teilordnung Eu/Ca die Rede sein, in der Ca bevorzugt oktaedrisch und Europium tetraedrisch koordiniert vorliegt. Diese Aussage kann getroffen werden, wenn den Eu/Ca-Ionen auf der Lage 2i (0,54517(5); 0,93887(5); 0,82900(4)) eine 4+2-Koordination und damit ein Eu/CaIn₄-Tetraeder als Koordinationspolyeder zugewiesen wird. Diese Lage (Oktaederlücke) wird zu $\frac{3}{4}$ von Europium besetzt. Die Argumentation bezieht sich rein auf interatomare Abstände und beruht auf einer subjektiven Festlegung ausschließlich Atome innerhalb eines Abstandes von 440 pm zum Zentralatom zu einem Koordinationspolyeder zuzuordnen (siehe Tabelle 4.13). Den Eu/Ca-Atomen auf den Lagen 2i (0,03499(8); 0,70400(8); 0,79502(6)) und 2i (0,72911(7); 0,84086(8); 0,20374(6)) würde somit eine 3+3-Koordination zukommen (siehe Tab. 4.11).

Tabelle 4.13: Interatomare Abstände Ca₄Eu₄In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃), Abstände innerhalb einer Tetraederlücke wurden mit [4*t*] innerhalb einer Oktaederlücke mit [6*o*] markiert. Ø Eu/Ca(...) – In-Abstände: über alle Abstände innerhalb des Polyeders gemittelter Wert.

Interatomare Abstände [pm]			
Eu/Ca(1) – In(2) [4 <i>t</i>]	339,55(8)	Eu/Ca(1) – In(3) [4 <i>t</i>]	326,22(8)
Eu/Ca(1) – In(3) [4 <i>t</i>]	370,3(2)	Eu/Ca(1) – In(4) [4 <i>t</i>]	365,4(1)
Ø Eu/Ca(1) – In: 350,4 (anteilige Besetzung Eu: 53,7%)			
Eu/Ca(2) – In(1) [4 <i>t</i>]	362,0(2)	Eu/Ca(2) – In(2) [4 <i>t</i>]	330,2(1)
Eu/Ca(2) – In(4) [4 <i>t</i>]	335,60(8)	Eu/Ca(2) – In(4) [4 <i>t</i>]	369,35(8)
Ø Eu/Ca(2) – In: 349,3 (anteilige Besetzung Eu: 46,3%)			
Eu/Ca(3) – In(2) [4 <i>t</i>]	331,58(8)	Eu/Ca(3) – In(3) [4 <i>t</i>]	333,4(2)
Eu/Ca(3) – In(3) [4 <i>t</i>]	369,63(8)	Eu/Ca(3) – In(4) [4 <i>t</i>]	363,5(1)
Ø Eu/Ca(3) – In: 349,5 (anteilige Besetzung Eu: 48,5%)			
Eu/Ca(4) – In(1) [4 <i>t</i>]	362,04(9)	Eu/Ca(4) – In(3) [4 <i>t</i>]	351,3(1)
Eu/Ca(4) – In(4) [4 <i>t</i>]	335,5(2)	Eu/Ca(4) – In(4) [4 <i>t</i>]	363,48(8)
Ø Eu/Ca(4) – In: 353,1 (anteilige Besetzung Eu: 49,6%)			
Eu/Ca(5) – In(1) [4 <i>t</i>]	363,8(1)	Eu/Ca(5) – In(2) [4 <i>t</i>]	333,6(2)
Eu/Ca(5) – In(3) [4 <i>t</i>]	374,5(8)	Eu/Ca(5) – In(3) [4 <i>t</i>]	331,1(8)
Ø Eu/Ca(5) – In: 350,8 (anteilige Besetzung Eu: 41,1%)			
Eu/Ca(6) – In(1) [6 <i>o</i>]	413,1(1)	Eu/Ca(6) – In(2) [6 <i>o</i>]	476,5(2)
Eu/Ca(6) – In(3) [6 <i>o</i>]	379,7(2)	Eu/Ca(6) – In(3) [6 <i>o</i>]	498,7(2)
Eu/Ca(6) – In(4) [6 <i>o</i>]	345,9(1)	Eu/Ca(6) – In(4) [6 <i>o</i>]	348,8(1)
Ø Eu/Ca(6) – In: 410,5 (anteilige Besetzung Eu: 74,7%)			
Eu/Ca(7) – In(1) [6 <i>o</i>]	348,7(1)	Eu/Ca(7) – In(2) [6 <i>o</i>]	466,3(2)
Eu/Ca(7) – In(3) [6 <i>o</i>]	339,5(1)	Eu/Ca(7) – In(3) [6 <i>o</i>]	494,6(2)
Eu/Ca(7) – In(4) [6 <i>o</i>]	341,2(1)	Eu/Ca(7) – In(4) [6 <i>o</i>]	471,1(2)
Ø Eu/Ca(7) – In: 410,2 (anteilige Besetzung Eu: 41,3%)			
Eu/Ca(8) – In(1) [6 <i>o</i>]	353,5(1)	Eu/Ca(8) – In(2) [6 <i>o</i>]	481,7(2)
Eu/Ca(8) – In(3) [6 <i>o</i>]	337,8(2)	Eu/Ca(8) – In(3) [6 <i>o</i>]	488,8(2)
Eu/Ca(8) – In(4) [6 <i>o</i>]	339,9(2)	Eu/Ca(8) – In(4) [6 <i>o</i>]	476,9(2)
Ø Eu/Ca(8) – In: 413,1 (anteilige Besetzung Eu: 38,8%)			

Auf Oktaederlücken und Tetraederlücken beschränkt, kann bei Betrachtung der kürzesten Abstände Eu/Ca – In die Teilordnung nicht mit den Atom/Ionenradien¹⁷ von Eu und Ca argumentiert werden. Wie aus Tabelle 4.13 zu entnehmen ist, liegen die kürzesten Abstände zwischen den im Zentrum eines verzerrten Tetraeders Eu/Ca(1)In₄ anwesenden Eu/Ca und dem koordinierenden In(3). Diese Eu/Ca-Lage (53,7/46,3%) ist ungefähr gleich verteilt besetzt, so dass eine klar präferierte Anordnung von Eu und Ca nicht zu erkennen ist. Auch bei einem Vergleich gemittelter interatomarer Abstände der einzelnen Ca/EuIn₄-Tetraeder und

¹⁷Die Oxidationsstufen der Elemente Eu, Ca und In in dieser Verbindung sind nicht bekannt. Sowohl Eu²⁺ (117 pm) als auch Eu³⁺ (95 pm) unterscheiden sich nach Shannon/Prewitt im Ionenradius von Ca²⁺ (100 pm) [33], ebenso wie die Atomradien von Eu und Ca $A_R(\text{Eu}) = 208,4 \text{ pm}$; $A_R(\text{Ca}) = 197 \text{ pm}$ [38].

Ca/EuIn₆-Oktaeder untereinander ist kein Unterschied für eine bevorzugte Besetzung einer Tetraeder- oder Oktaederlücke durch Ca/Eu zu erkennen. (siehe Tabelle 4.13).

Diese Colorierung der einzelnen Eu/Ca-Lagen kann als Hinweis verstanden werden, dass eine vollständige Mischbarkeit Eu/Ca im quasibinären System Eu₈In₃ – Ca₈In₃ vorliegt. Diese Aussage wird durch die Tatsache gestützt, dass sowohl Eu₈In₃ (trikline Modifikation) als auch Ca₈In₃ im gleichen Strukturtyp (Raumgruppentyp $P\bar{1}$) kristallisieren und ähnliche Gitterparameter aufweisen.

Ein weiterer Kristall im quasibinären System Ca_xEu_{8-x}In₃ wurde erhalten aus einem experimentellen Ansatz der Gesamtzusammensetzung Ca₂Eu₆In₃. Strukturanalysen an dem Einkristall Ca_xEu_{8-x}In₃ führen zu den in den Tabellen 4.14 bis 4.16 aufgeführten Ergebnissen.

Tabelle 4.14: Ca_{0,1}Eu_{7,9}In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃), kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Ca_{0,1}Eu_{7,9}In₃	
Kristallgröße [mm ³]	0,2 x 0,2 x 0,1
Kristallfarbe	metallisch
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle (<i>Z</i>)	2
Gitterparameter [pm; °]	$a = 994,1(2); \quad \alpha = 99,11(3)$ $b = 998,6(2); \quad \beta = 101,10(3)$ $c = 1007,8(2); \quad \gamma = 119,58(3)$
molares Volumen (<i>V_m</i>) [cm ³ ·mol ⁻¹]	815,3
berechnete Dichte (<i>D_x</i>) [g·cm ⁻³]	6,6037
Diffraktometer	Oxford-diffraction <i>EXCALIBUR 3</i> , CCD
Strahlung	Mo- <i>K</i> _{α1} (0,7107Å)
Monochromator	Graphit
Messbereich	$12 \leq h \leq 12$ $12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$
Messgrenze ($\Theta_{\min}; \Theta_{\max}$) [°]	1; 55
Temperatur der Messung	295,15 K
Anzahl Parameter	122
Anzahl der Reflexe	13909
davon symmetrieunabhängig	3727
Restelektronendichte	3,7
<i>R</i> _{int}	0,1478
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	2603
<i>R</i> ₁	0,0547
<i>wR</i> ₂	0,1407
Goof	0,912

Tabelle 4.15: Atomkoordinaten der Verbindung Ca_{0,1}Eu_{7,9}In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃), die isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} der Atome.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzung	U_{eq} [pm ²]
Eu(1)	2i	0,4223(1)	0,7703(1)	0,3925(1)	1	288(4)
Eu(2)	2i	0,6206(1)	0,6009(1)	0,8549(1)	1	309(4)
Eu(3)	2i	0,2028(1)	0,4993(1)	0,6138(1)	1	298(4)
Eu(4)	2i	0,0347(1)	0,7019(1)	0,1480(1)	1	304(4)
Eu(5)	2i	0,8321(1)	0,8792(1)	0,6128(1)	1	303(4)
Eu(6)	2i	0,5404(1)	0,9389(1)	0,8296(1)	1	358(4)
Eu/Ca(7)	2i	0,0360(2)	0,7048(1)	0,7930(1)	0,969(6)/0,031	366(4)
Eu/Ca(8)	2i	0,7301(1)	0,8460(1)	0,2045(1)	0,988(6)/0,012	376(4)
In(1)	1a	0	0	0	1	272(4)
In(2)	1h	½	½	½	1	276(5)
In(3)	2i	0,8255(2)	0,1625(2)	0,4750(1)	1	265(4)
In(4)	2i	0,3278(2)	0,6630(2)	0,9998(1)	1	258(4)

Tabelle 4.16: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Kristallstruktur von Ca_{0,1}Eu_{7,9}In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃).

Atom	Wyckoff-Lage	U_{11} [pm ²]	U_{22} [pm ²]	U_{33} [pm ²]	U_{23} [pm ²]	U_{13} [pm ²]	U_{12} [pm ²]
Eu(1)	2i	330(6)	352(6)	254(5)	136(4)	133(4)	207(5)
Eu(2)	2i	391(7)	319(6)	221(5)	100(4)	90(4)	191(5)
Eu(3)	2i	269(6)	303(6)	269(6)	68(4)	121(4)	111(4)
Eu(4)	2i	300(6)	302(6)	237(5)	79(4)	80(4)	115(4)
Eu(5)	2i	306(6)	262(5)	273(6)	87(4)	59(4)	115(4)
Eu(6)	2i	448(7)	277(6)	313(6)	117(4)	175(5)	145(5)
Eu/Ca(7)	2i	513(8)	514(7)	267(6)	202(5)	188(5)	367(6)
Eu/Ca(8)	2i	290(6)	434(7)	260(6)	11(5)	105(4)	114(5)
In(1)	1a	341(10)	267(9)	213(9)	88(7)	134(8)	148(8)
In(2)	1h	320(10)	288(9)	233(9)	99(7)	118(8)	154(8)
In(3)	2i	302(7)	262(7)	226(7)	86(5)	110(5)	138(6)
In(4)	2i	260(7)	253(7)	217(7)	83(5)	54(5)	112(5)

Die Gitterparameter weichen nur in einem geringen Maß von denen der binären Verbindung Eu₈In₃ (Strukturtyp: Ca₈In₃) ab. Weiterhin weisen die Besetzungsparameter mit Ausnahme von Eu/Ca(7) und Eu/Ca(8) (auf beiden Lagen ist der Ca-Gehalt < 5%) auf eine Besetzung ausschließlich durch Europium hin. Damit liegt wie in der Verbindung Ca₄Eu₄In₃ Calcium in den stark verzerrten Oktaederrücken. Einkristalle des gleichen experimentellen Ansatzes, die

zur energiedispersiven Röntgenanalyse verwendet wurden, enthielten einen höheren Anteil Ca (siehe Kap. 4.3.3).

4.3.7 Vergleich der triklinen und trigonalen Modifikation von Eu₈In₃ sowie Ca₄Eu₄In₃

Die Temperaturprogramme zur Darstellung der triklinen und der trigonalen Modifikation von Eu₈In₃ unterscheiden sich geringfügig. Während die triklinen Modifikation bei 923 K (Temperaturzeit 336 h) mit anschließender Abkühlrate von durchschnittlich 650 K/min (innerhalb von 1 min abgeschreckt) dargestellt wurde, ist die trigonale Modifikation bei 873 K (Temperaturzeit 198 h) mit anschließender Abkühlrate von durchschnittlich 100 K/min (innerhalb von 6 min abgekühlt) erhältlich. Ein signifikanter Unterschied zwischen der trigonalen und der triklinen Modifikation von Eu₈In₃ besteht in der Dichte ($R\bar{3}c$: 6,898 g cm⁻³; Raumgruppentyp $P\bar{1}$: 6,362 g cm⁻³). Folglich ist die Phase Eu₈In₃ (Raumgruppentyp $R\bar{3}c$) als Tieftemperaturmodifikation und Eu₈In₃ (Raumgruppentyp $P\bar{1}$) als Hochtemperaturmodifikation im binären Phasendiagramm Eu-In zuzuordnen. Die Tieftemperaturmodifikation von Eu₈In₃ weist die deutlich größere Dichte auf. Der Unterschied in der Dichte korreliert mit der deutlich größeren Verzerrung der für die Packung ausschlaggebenden Tetraederlücken in der triklinen Modifikation von Eu₈In₃. Die stärkere Verzerrung allein erfüllt nicht die Bedingung einer geringer dichten Kugelpackung, da wie im Beispiel der Laves-Phasen, dies auf Kosten der Oktaederlücken geschehen könnte. In der triklinen Modifikation der Eu₈In₃-Phase liegen jedoch nicht nur die Tetraederlücken, sondern auch die von Eu besetzten Oktaederlücken stark verzerrt vor. Interatomare Abstände zwischen Zentralatomen der Oktaeder und den packungsbildenden In-Atomen und damit die besetzten Oktaederlücken selbst sind größer als in der trigonalen Modifikation von Eu₈In₃. Eine Ausnahme bilden die Eu₁₂In-Ikosaeder, die in der triklinen Modifikation weniger verzerrt sind als in der trigonalen Modifikation von Eu₈In₃. Ein Beleg dafür geben die interatomaren Abstände wieder in der Tieftemperaturmodifikation von Eu₈In₃ Eu-In: 326,08(7) pm – 435,61(4) pm; Hochtemperaturmodifikation von Eu₈In₃ Eu-In: 353,5(1) pm – 424,3(1) pm. Ebenfalls ist in den Abbildungen 4.7b und 4.9b zu erkennen, dass das Zentralatom der Ikosaeder in der Hochtemperaturmodifikation im Gegensatz zur Tieftemperaturmodifikation auf einem Inversionszentrum liegt. Das Ikosaeder der triklinen Modifikation weist somit eine höhere Symmetrie/Symmetriedichte auf. Prinzipiell liegt in der Modifikation Eu₈In₃ (Raumgruppentyp $P\bar{1}$) eine höhere Symmetriedichte vor als in der Modifikation Eu₈In₃ (Raumgruppentyp $R\bar{3}c$). Dieser Aspekt ist ein weiteres Indiz, der für (Raumgruppentyp $P\bar{1}$) als Hochtemperaturmodifikation spricht.

Obwohl die Hoch- und die Tieftemperaturmodifikation sich deutlich in der Stapelabfolge unterscheiden (siehe Abbildung 4.10), zeigen Anzahl und Art der Polyeder pro Formeleinheit die Strukturverwandtschaft. In beiden Strukturtypen sind sowohl Eu₁₀In-Kubikosaeder und Eu₈In-Würfel als auch Eu₁₂In-Ikosaeder enthalten, die über Kanten miteinander verbunden sind (siehe Tabelle 4.17).

Tabelle 4.17: Art und Anzahl der Koordinationspolyeder mit In als Zentralatom pro Formeleinheit in den Strukturtypen Yb₈In₃ und Ca₈In₃.

Polyeder	Strukturtyp: Yb ₈ In ₃	Strukturtyp: Ca ₈ In ₃
Kubikosaeder	1/Formeleinheit	2/Formeleinheit
Würfel	0,5/Formeleinheit	0,5/Formeleinheit
Ikosaeder	1,5/Formeleinheit	0,5/Formeleinheit

Wie bereits aus den Stapelabfolgen der beiden Modifikationen von Eu₈In₃ zu vermuten ist, existiert eine Flächenverknüpfung der EuIn₄-Tetraeder nur in der trigonalen Phase (Strukturtyp Yb₈In₃). Der kleinste interatomare Abstand Eu-Eu in der triklinen Modifikation von Eu₈In₃ existiert zwischen dem oktaedrisch koordinierten Eu(8) und dem tetraedrisch koordinierten Eu(2). Diese beiden Polyeder sind über eine gemeinsame Dreiecksfläche miteinander verbunden. Daraus resultiert ein größerer interatomarer Abstand mit 356,7(2) pm im Vergleich zu den beiden tetraedrisch koordinierten Eu(4) (330,9(2) pm) in der Tieftemperaturmodifikation, deren kleinere Koordinationspolyeder ebenfalls über eine gemeinsame Fläche verknüpft sind. Bei Betrachtung aller Strukturparameter fallen die großen Auslenkungsparameter des Eu₈In₃ (Strukturtyp Ca₈In₃) im Vergleich zu Eu₈In₃ (Strukturtyp Yb₈In₃) auf. Dies trifft im Speziellen auf die Europiumatome zu, deren Schwingungsellipsoide für eine dichte Kugelpackung auf zu große Tetraeder- und Oktaederlücken hindeuten (ein Indiz für geringere Dichte in Eu₈In₃ mit Raumgruppentyp $P\bar{1}$). Wie aus den Tabellen 4.6 und 4.10 zu entnehmen ist, wird durch die Teilsubstitution von Eu gegen Ca im Ca₄Eu₄In₃ die Elementarzelle kleiner. Ebenso werden durch die Substitution von Eu durch Ca die gemittelten Abstände zu den packungsbildenden In-Atomen verringert und damit auch die Tetraeder- und Oktaederlücken verkleinert (siehe Tab. 4.9 und 4.13). Aufgrund der kleineren Tetraeder- und Oktaederlücken in der quasibinären Verbindung Ca₄Eu₄In₃ im Vergleich zu der rein binären Verbindung Eu₈In₃ (trikline Modifikation) liegen ebenfalls die Werte der Auslenkungsparameter von Eu/Ca und In deutlich unter denen der Hochtemperaturmodifikation von Eu₈In₃.

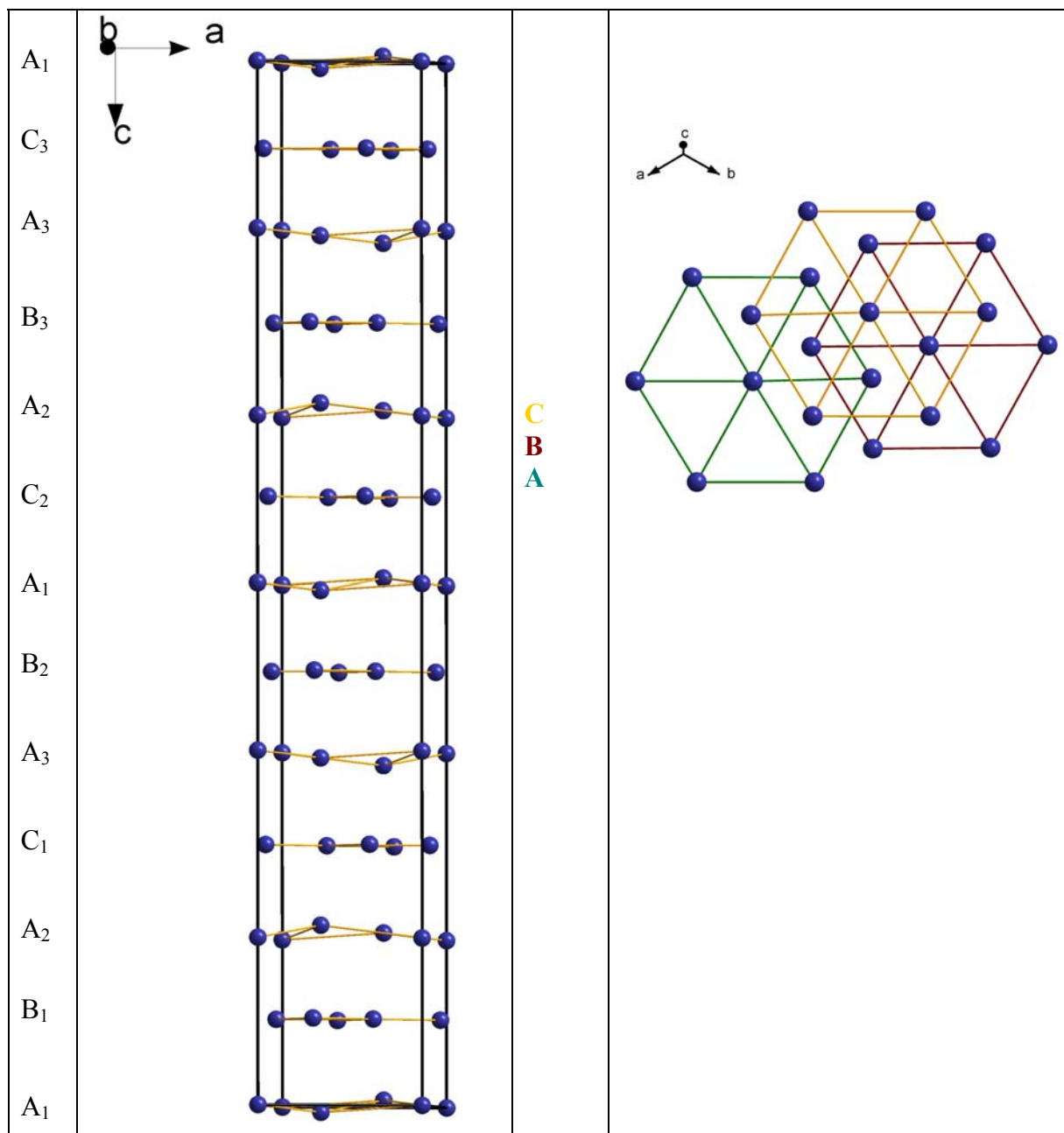


Abbildung 4.10: Darstellung der Schichten packungsbildender In-Atome in den Elementarzellen der Tieftemperaturmodifikation (links) und der Hochtemperaturmodifikation (rechts) von Eu_8In_3 . Im Strukturtyp Yb_8In_3 besteht erst eine Deckungsgleichheit zwischen der ersten und der 13. Schicht. Es ergibt sich eine tatsächliche Stapelabfolge ... $\text{A}_1\text{B}_1\text{A}_2\text{C}_1\text{A}_3\text{B}_2\text{A}_1\text{C}_2\text{A}_2\text{B}_3\text{A}_3\text{C}_3$... entlang $[001]$, wie bereits Deiseroth et al. für Na_8Hg_3 feststellte. Sowohl 3 gewellte Schichten des Typs A, als auch 3 ebene Schichten der Typen B und C sind zu unterscheiden. Im Strukturtyp Ca_8In_3 liegt die Stapelabfolge ABC vor.

Eine Ausnahme bilden die Auslenkungsparameter der von Indium 3 + 3 koordinierten $\text{Eu}/\text{Ca}(7)$ und $\text{Eu}/\text{Ca}(8)$. Die hohen U_{eq} -Werte sowie U_{11} , U_{22} und U_{12} im Fall $\text{Eu}/\text{Ca}(7)$ und U_{22} im Fall $\text{Eu}/\text{Ca}(8)$ deuten auf verschiedene Koordinaten der Eu/Ca für diese Lagen hin.

4.4 Zusammenfassung

Im quasibinären System Ca/Eu-In wurden mittels Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen die Verbindungen Eu_8In_3 , $\text{Ca}_4\text{Eu}_4\text{In}_3$ und $\text{Ca}_{0,1}\text{Eu}_{7,9}\text{In}_3$ nachgewiesen. $\text{Ca}_4\text{Eu}_4\text{In}_3$ und $\text{Ca}_{0,1}\text{Eu}_{7,9}\text{In}_3$ kristallisieren isotyp zu Ca_8In_3 , während Eu_8In_3 entweder im Strukturtyp Yb_8In_3 oder im Strukturtyp Ca_8In_3 vorliegt. Anhand der Verbindungen Eu_8In_3 konnte erstmalig repräsentativ ein Zusammenhang zwischen den beiden Strukturen dargestellt werden. Das im Strukturtyp Yb_8In_3 kristallisierende Eu_8In_3 liegt als Tieftemperaturmodifikation, Eu_8In_3 im Strukturtyp Ca_8In_3 als Hochtemperaturmodifikation vor. Die trigonale Modifikation von Eu_8In_3 verfügt über eine größere Dichte und die Struktur ist weniger verzerrt als die trikline Modifikation. Das Beispiel der Polymorphie von Eu_8In_3 legt nahe, dass in vielen binären Systemen, in denen bereits eine der beiden Verbindungen bekannt ist, auch die Hoch/Tieftemperaturmodifikation existieren könnte. In der quasibinären Verbindung $\text{Ca}_4\text{Eu}_4\text{In}_3$ liegt eine Teilordnung für die verschiedenen Lagen vor. Gemittelte interatomare Abstände Eu/Ca-In weisen auf keine Abhängigkeit der Besetzung Eu/Ca durch die Größe von Oktaeder- und Tetraederlücken hin. Unter der Konvention In-Atome zu der ersten Koordinationsphäre zu zählen, deren interatomarer Abstand zum Zentralatom des Polyeders kleiner 440 pm beträgt, liegt Eu bevorzugt tetraedrisch koordiniert vor.

5 Die inversen Ruddlesden-Popper-Phasen (R_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit R = La – Nd, Sm, Eu, Ho, Dy, Tm und Yb

5.1 Einführung

Die Kristallstruktur des kubischen Perowskit ist seit langer Zeit bekannt (siehe Kapitel 3.1). Eine Vielzahl von Verbindungen kristallisieren in dieser Struktur oder in Verzerrungs-/Stapelvarianten davon und weisen nicht selten interessante Eigenschaften auf. An dieser Stelle seien nur die ferroelektrischen Eigenschaften von BaTiO₃ erwähnt [57]. Zum erweiterten Kreis der Perowskit-Familie gehören die Ruddlesden-Popper-Phasen $A_{n+1}M_nX_{3n+1}$ mit $A = \text{K, Ca, Sr, Ba}$; $M = \text{Ti, Mn, Fe, Ni}$ und $X = \text{O, F}$ [58 – 68]. Die Reihe homologer Verbindungen wurde nach den Autoren der ersten Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$) benannt [59; 69]. Die Strukturen dieser Verbindungsreihe enthalten n Schichten mit dem Motiv der Perowskit-Struktur (siehe Abb. 5.1).

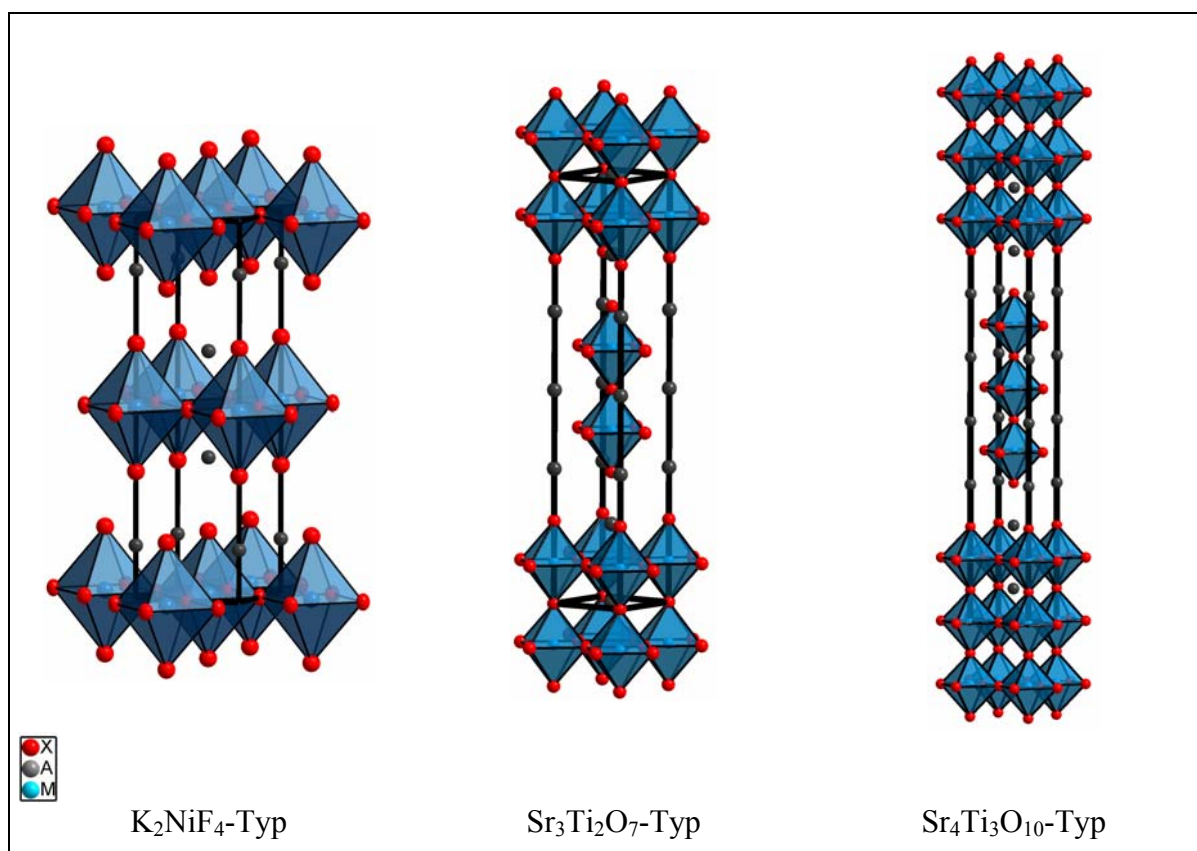


Abbildung 5.1: Strukturen der Ruddlesden-Popper-Phasen $A_{n+1}M_nX_{3n+1}$ mit $n = 1, 2$ und 3 , die M -Ionen besetzen die Oktaederlücken der aus A und X -Ionen gebildeten Packung.

Die Anzahl der Berichte über inverse Ruddlesden-Popper-Phasen liegt bisher in einem überschaubaren Rahmen. Diese beschränkten sich bis vor einigen Jahren auf einige Beispiele $A_{3n+1}Pn_{n+1}X_n$ ausschließlich mit $n = 1$; $A = Ca, Sr, Ba, Eu, Yb$; $Pn = P, As, Sb, Bi$; $X = O$, kristallisierend im K_2NiF_4 -Strukturtyp. In diesen Publikationen wurde über die Kristallstrukturen der Verbindungen berichtet, nicht jedoch über physikalische Eigenschaften. Zunächst wurde über Verbindungen „ A_2Pn “ mit $A = Ca, Sr, Ba$ und $Pn = P, As, Sb, Bi$ berichtet, die im La_2Sb -Typ kristallisieren sollten [70 – 75]. Folgende Veröffentlichungen zielten auf eine Korrektur der Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindungen [76 – 80]. Nunmehr wurde gezeigt, dass es sich tatsächlich um Oxid-Pniktide der Zusammensetzung M_4Pn_2O handelte (anti- K_2NiF_4 -Typ). Weiterhin wurde über Eu_4As_2O , Eu_4Sb_2O , Eu_4Bi_2O und Yb_4As_2O berichtet [81 – 84]. Liegen die Seltenerdmetallionen Europium und Ytterbium wie die Erdalkalimetallionen im Valenzzustand +2 vor, so wird auch für diese Verbindungen die (8-N)-Regel erfüllt (isolierte Kationen und Anionen: $4Eu^{2+}$, $2Pn^{3-}$, O^{2-}).

In jüngster Vergangenheit haben wir über inverse Ruddlesden-Popper-Phasen der Zusammensetzung $(A_{3n+1}N_{n-1}O)Bi_{n+1}$ ($A = Sr, Ba$) mit $n = 1$ und mit dem bis dato unbekanntem Reihenglied $n = 3$ berichtet [3; 4]. Darin wird unter anderem über eine Teilordnung Sr/Ba berichtet. In dieser Publikation wird die Möglichkeit aufgezeigt, das O^{2-} -Ion gegen ein leichter polarisierbares N^{3-} -Ion in der Struktur der inversen Ruddlesden-Popper-Phasen zu substituieren. Mit einer derartigen Substitution können die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindung gezielt verändert werden. Die Teilordnung in diesen Verbindungen kann durch das HSAB-Konzept oder durch unterschiedliche Ionenradien erklärt werden. Die Teilsubstitution von O^{2-} -Ion gegen N^{3-} -Ion kann mit der (8-N)-Regel begründet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten erstmalig Nitride $(R_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $R = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Ho, Dy, Tm$ und Yb synthetisiert werden. Diese kristallisieren in der Struktur der inversen Ruddlesden-Popper-Phasen mit $n = 1$. Verbindungen der Zusammensetzung $(La_{0,90}Ca_{3,10}N_{0,95})Bi_2$, $(La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi_2$, $(Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi_2$ und $(PrCa_3N)Bi_2$ konnten dargestellt und deren Strukturen mittels Rietveld-Methode verfeinert werden.

5.2 Darstellung der Verbindungen

Die Darstellung der ersten Nitrid-Verbindungen $(R_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$, die in der Struktur der inversen Ruddlesden-Popper-Phasen kristallisieren, erfolgte analog zur Herstellung der metallreichen Perowskit-Varianten $(Ba_xSr_{3-x}N)Bi$ durch direkte Nitridierung der intermetallischen Phasen „ $R_xCa_{4-x}Bi_2$ “ [3]. Neben einem geringen Überschuss Ca wurde, abhängig vom eingesetzten Seltenerdmetall das Verhältnis R/Ca variiert¹⁸. Durch Zusammenschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen unter Argon-Atmosphäre wurden metallische Reguli der Gesamtzusammensetzung „ $R_xCa_{4-x}Bi_2$ “ erhalten. Diese metallischen Reguli erwiesen sich als hart und duktil. Thermoanalytische Untersuchungen zur Darstellung der quaternären Nitrid-Verbindungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Aus den Messergebnissen wurden Temperaturprogramme für die Umsetzung der „ $R_xA_{4-x}Bi_2$ “-Reguli unter quasistationärer Stickstoffatmosphäre abgeleitet. Nach jeder Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt im Porzellanmörser verrieben/homogenisiert. Nach der ersten Reaktion in quasistationärer Stickstoffatmosphäre erwiesen sich die dunkelgrauen Reguli als hart und spröde. Diese enthielten oberflächlich Kristalle des bekannten inversen Perowskit $(Ca_3N)Bi$ ¹⁹ [21]. Der diffusionsbedingten unvollständigen Nitridierung von „ $R_xA_{4-x}Bi_2$ “ wurde nach dem Verreiben/Homogenisieren der Reguli mit einer weiteren Umsetzung Rechnung getragen. Für diese Umsetzungen wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie für die erste Reaktion gewählt. Weitere Reaktionsschritte (3. – 5. Umsetzung) waren notwendig, um die Phasen der verschiedenen inversen Ruddlesden-Popper-Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht zu erhalten (Temperaturprogramme siehe Anhang).

¹⁸ $La_xCa_{4-x}Bi_2$ mit $x = 0,9$ bis $1,1$; $Ce_xCa_{4-x}Bi_2$ mit $x = 0,73$ bis $0,77$; $PrCa_3Bi_2$; $R_{0,95}Ca_{3,05}Bi_2$ mit $R = Nd, Eu, Sm, Ho, Dy, Tm$ und Yb .

¹⁹ Die Zusammensetzung der Kristalle wurde mittels EDX untersucht. Die Gitterparameter wurden durch Röntgenbeugung am Einkristall ermittelt.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Voruntersuchungen – DTA/TG

Die Temperaturprogramme für die Präparationen der inversen Ruddlesden-Popper-Phasen der quaternären Systeme (R_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit R = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Ho, Dy, Tm und Yb wurden repräsentativ aus einer DTA/TG-Messung der Nitridierung eines metallischen Regulus der Gesamtzusammensetzung „LaCa₃Bi₂“ (Probenmenge 100mg) abgeleitet. Diese lässt sich wie folgt interpretieren:

Eine signifikante Massenzunahme des metallischen Regulus „LaCa₃Bi₂“ unter Stickstoffatmosphäre beginnt bei 620 K (Onset-Punkt) und ist mit einer exothermen Reaktion verbunden. Die Massenzunahme ist auch oberhalb 1400 K nicht beendet (Ende der Aufheizphase). Diese Reaktion entspricht einer unvollständigen Umsetzung von „LaCa₃Bi₂“ mit N₂ zu (LaCa₃N)Bi₂ (theoretische Massenzunahme: 2,06 %, experimentelle Massenzunahme: 1,61 %). Diese unvollendete Reaktion ist in der Diffusionskinetik begründet. In Abbildung 5.2 ist die DTA/TG-Aufheiz-Kurve der Reaktion „LaCa₃Bi₂“ unter einem dynamischen Stickstofffluss dargestellt.

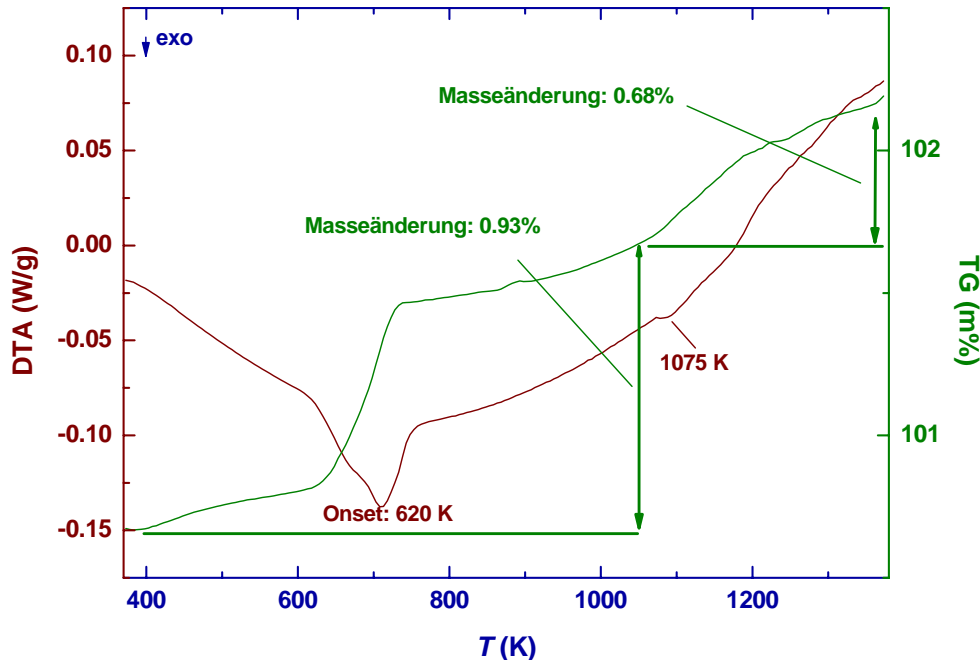


Abbildung 5.2: DTA/TG-Aufheiz-Kurven einer Reaktion von „La_xCa_{4-x}Bi₂“ in einem dynamischen Stickstofffluss (100 ml/min), Aufheizrate: 10 K/min, T = 1373 K, Abkühlrate 10 K/min. Grüne Kurve: TG-Kurve in m%, rote Kurve DTA-Kurve in W/g.

Während sich auf der grauen Oberfläche des Regulus das Produkt sowie binäres LaN und der Perowskit $(Ca_3N)Bi$ bilden, liegt im metallisch glänzenden Inneren unumgesetztes $La_xCa_{1-x}Bi$ und Bi vor. Dies kann mit dem Röntgenpulverdiagramm des Produkts bestätigt werden (siehe Abb. 5.3). Eine Interpretation der DTA/TG anhand der binären Phasendiagramme ($La/Ca-Bi$) ist nicht gelungen [85; 86]²⁰. Signale, die einen Phasenübergang einer bekannten binären Verbindung indizieren, wurden nicht beobachtet.

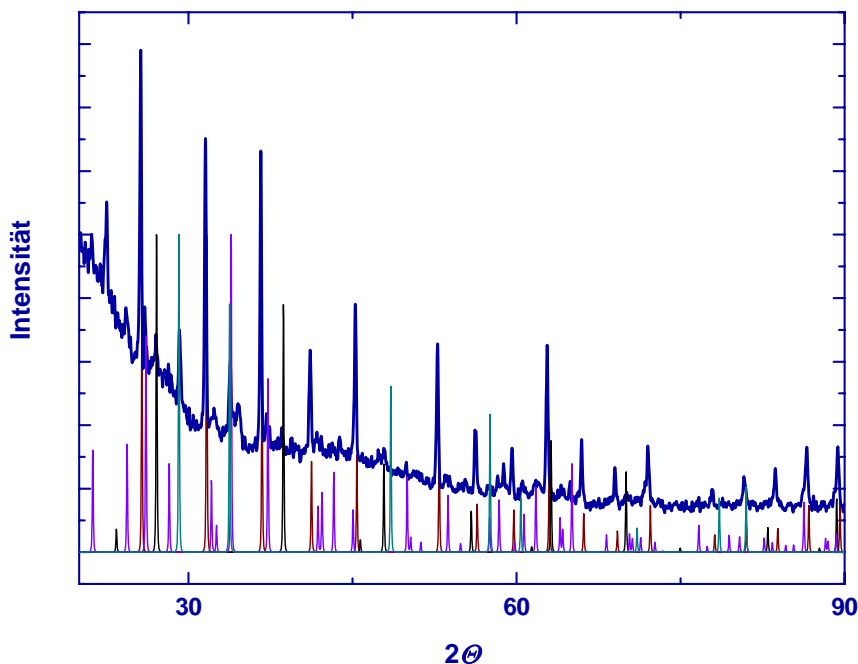


Abbildung 5.3: Röntgendiffraktogramm der DTA-Probe „ $LaCa_3Bi_2$ “ nach der Reaktion im Stickstoffstrom, rote Linie: $(Ca_3N)Bi$, blaue Linie: $(LaCa_3N)Bi_2$ -Probe, schwarze Linie: $LaBi$, violette Linie: $(LaCa_3N)Bi_2$ -theoretisches Diffraktogramm, cyan blaue Linie: LaN , weitere Reflexe konnten keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.

5.3.2 EDX – Untersuchungen

Aus einer Probe zur Darstellung einer Verbindungen $(Ce_xCa_{4-x}N)Bi_2$ $x = 0,95$ wurden an ausgewählten Einkristallen (siehe Abbildung 5.4) energiedispersive Röntgenanalysen durchgeführt (Ergebnisse siehe Tabelle 5.1). Die erhaltenen Gitterparameter aus der Röntgenbeugung am Einkristall bestätigen die Zusammensetzung laut EDX-Analyse. Es handelt sich um die bekannte Verbindung $(Ca_3N)Bi$ [21]. Diese Verbindung wird, wie bereits in Kapitel 5.3.1 erwähnt, bei der ersten Umsetzung des metallischen Regulus unter

²⁰Reaktionen der metallischen Reguli „ $R_xCa_{3-x}Bi_2$ “ mit Stickstoff führen zu ternären und quaternären Phasen $R-Ca-Bi-N$.

quasistationärer Stickstoffatmosphäre neben CeN, Bi und $\text{Ce}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}$ als Nebenprodukt erhalten.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der EDX-Messungen an Kristallen der Zusammensetzung $(\text{Ca}_3\text{N})\text{Bi}$. Aufgrund der Probenpräparation und des unbekanntes Aufnahmewinkels sind die Ergebnisse als halbquantitativ zu bewerten, weitere Elemente (Tiegelmaterial: W, Nb, Ta) wurden nicht detektiert. Eine Bestimmung des Stickstoffgehalts ist mittels EDX nicht möglich.

Element	Stoffmengenanteil/Vertrauensbereich [%]	Zusammensetzung
$(\text{Ca}_3\text{N})\text{Bi}$ -Einkristall:		
Ca	74,60/6,53	$(\text{Ca}_{2,95}\text{N}_x)\text{Bi}$
Bi	25,33/2,55	
Ce	0,07/0,74	

Eine signifikante Menge Ce wurde mittels EDX an diesem Kristall nicht analysiert. Der Stoffmengenanteil liegt unterhalb des Vertrauensbereichs. Eine Teilsubstitution Ce/Ca der Verbindung $(\text{Ca}_3\text{N})\text{Bi}$ kann daher ausgeschlossen werden.

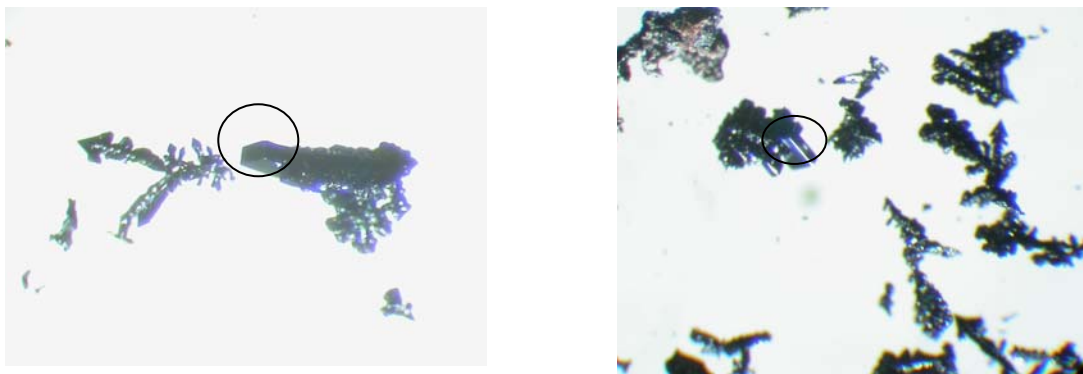


Abbildung 5.4: Fotografische Aufnahmen von $(\text{Ca}_3\text{N})\text{Bi}$ -Kristallen.

5.3.3 Allgemeine Strukturbeschreibung

Die inversen Ruddlesden-Popper-Phasen $(R_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ kristallisieren in der Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139; Strukturtyp K_2NiF_4). In der Abbildung 5.5 ist für das erste Reihenglied der inversen Ruddlesden-Popper-Phasen $(R_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ ein Struktur-Modell dargestellt.

Prinzipiell wird die Darstellung der ersten Nitridverbindungen mit der Struktur der inversen Ruddlesden-Popper-Phasen durch eine Teilsubstitution Erdalkali- (A^{2+}) gegen ein

Seltenerdmetallion (R^{3+}) ermöglicht. Nach der (8-N)-Regel wird ein ausgeglichenes Ladungsverhältnis zwischen isolierten Anionen und Kationen im Fall der Substitution von O^{2-} gegen N^{3-} wiederhergestellt.

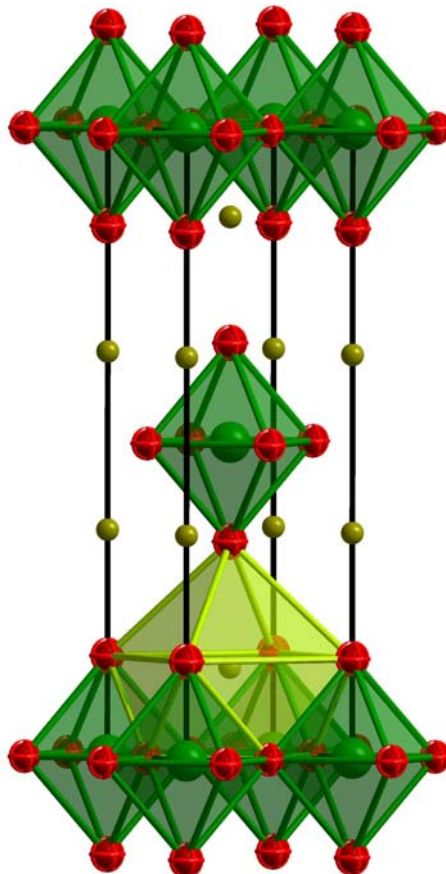


Abbildung 5.5: Kristall-Struktur der inversen Ruddlesden-Popper-Phasen ($R_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y$) Bi_2 mit $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tm}$ und Yb : Bi^{3+} (dunkelgelbe Kugeln) im Zentrum eines einfach überkappten tetragonalen Antiprisma koordiniert durch Seltenerdmetalle/Calcium (R^{2+}/Ca^{2+} rot, gekreuzte Kugeln). N^{3-} (grüne Kugeln) ist oktaedrisch von Seltenerdmetall/Calcium umgeben.

Die Kristallstruktur besteht aus Schichten eckenverknüpfter $R_x\text{Ca}_{6-x}\text{N}$ -Oktaeder in der [110]-Ebene. Die $R_x\text{Ca}_{6-x}\text{N}$ -Oktaeder sind in [001]-Richtung gestreckt (siehe Abb. 5.6a). Die Oktaeder-Schichten sind in [001]-Richtung um $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ gegeneinander versetzt und bilden kein dreidimensional verknüpftes Netzwerk eckenverknüpfter Oktaeder aus. Analog zur Perowskitstruktur sind alle Oktaederflächen von je einem Bi^{3-} -Ion überkappt. Für die Seltenerd- und Erdalkalimetallionen ergeben sich zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen. R/Ca -Ionen sind oktaedrisch von N^{3-} und Bi^{3-} koordiniert (2 + 4-Koordination und

1 + 5-Koordination durch N^{3-} und Bi^{3-}). Die eher ungewöhnliche lineare Koordination der Seltenerdmetall- und Erdalkalimetallionen durch Nitridionen wird durch eine quadratisch planare Koordination durch Bi^{3-} zum RN_2Bi_4 -Oktaeder komplettiert (siehe Abb. 5.6b). Im Fall der 1 + 5-Koordination werden die Seltenerdmetall- und Erdalkalimetallionen von 5 Bi^{3-} -Ionen in Form einer quadratischen Pyramide umgeben, deren Grundfläche durch ein Nitridion überkappt wird (siehe Abb. 5.6c). Die Bi^{3-} -Ionen sind 9-fach von den R/Ca -Ionen in Form eines einfach überkapptes quadratisches Antiprisma koordiniert (siehe Abb. 5.6d).

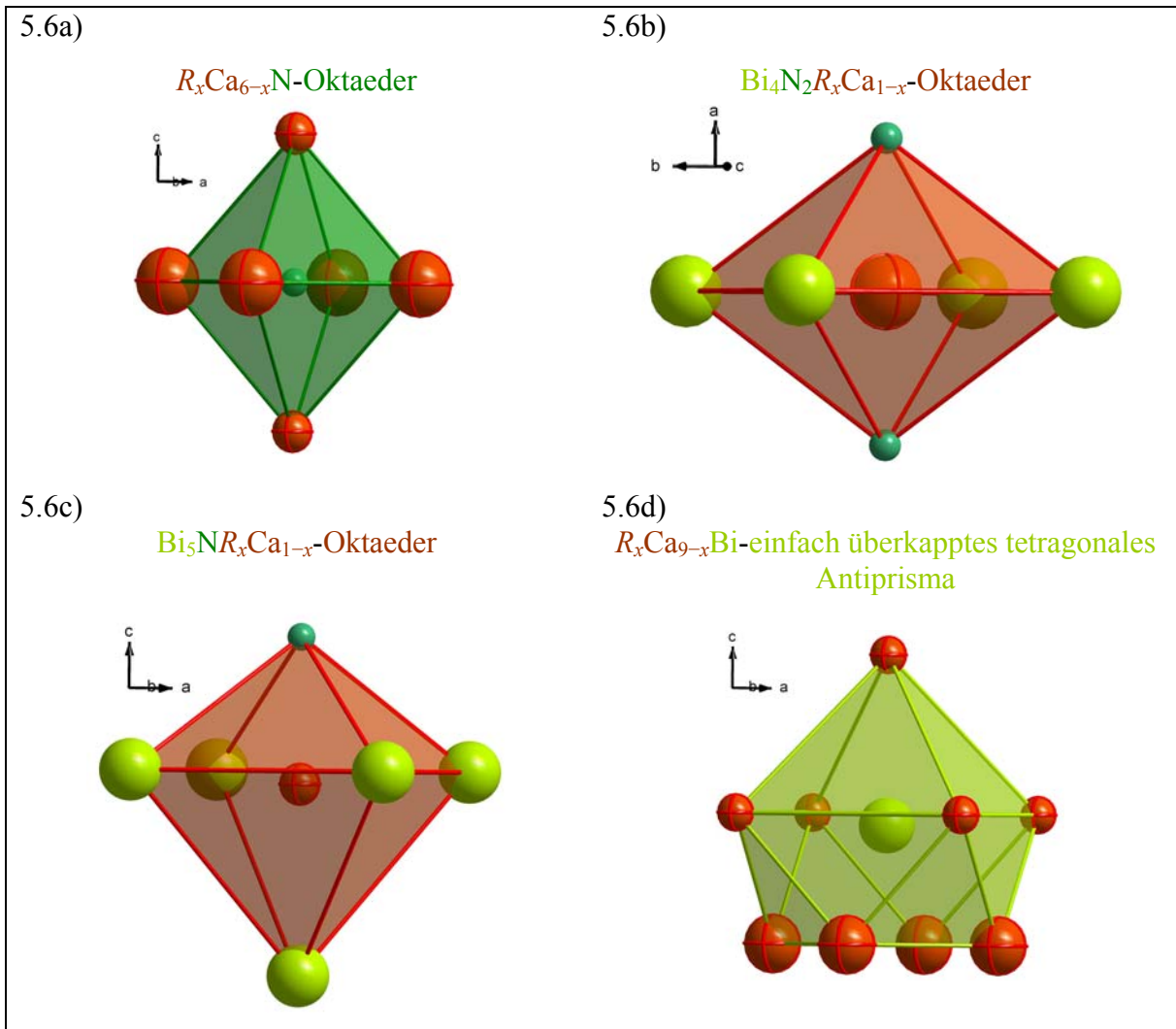


Abbildung 5.6: Polyeder in den inversen Ruddlesden-Popper-Phasen $(R_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $R = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Ho, Dy, Tm$ und Yb : a) N (grüne Kugeln) ist oktaedrisch von Seltenerdmetall/Calcium-Atomen umgeben; b) La/Ca quadratisch planar von Bi und linear von N koordiniert; c) La/Ca quadratisch pyramidal von Bi umgeben. Die Grundfläche der Pyramide wird von N überkappt; d) Bi (dunkelgelbe Kugeln) im Zentrum eines einfach überkapptes quadratischen Antiprisma koordiniert durch Seltenerdmetalle/Calcium (R^{z+}/Ca^{2+} rot, gekreuzte Kugeln).

Die hexagonal dichtesten Schichten werden von R^{z+}/Ca^{2+} und Bi^{3-} gebildet²¹. In der Kugelpackung werden 1/6 der Oktaederlücken durch N^{3-} besetzt.

5.3.4 Strukturverfeinerung und Strukturbeschreibung

5.3.4.1 Das quaternäre System $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $0,9 \leq x \leq 1$ und $y \leq 1$

Mikrokristalline Pulver der Gesamtzusammensetzung²² $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $x = 0,90; 0,95$ und $1,00$ wurden durch direkte Nitridierung intermetallischer Reguli der Gesamtzusammensetzung $La_xCa_{4-x}Bi_2$ unter quasistationärer Stickstoffatmosphäre bei $T = 1273$ K synthetisiert (Temperaturprogramm siehe Anhang A). Diese Verbindungen konnten durch mehrmaliges Verreiben/Homogenisieren und erneutes Erhitzen röntgenographisch einphasig erhalten werden.

An einer Verbindung der Zusammensetzung $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $x = 0,95$ wurde zur Bestimmung der Lagen (Atomkoordinaten) und deren Besetzung sowohl Röntgenbeugung als auch Neutronenbeugung durchgeführt. Die Kristallstrukturdaten konnten mittels Rietveld-Methode an diesen Datensätzen verfeinert werden. Die wichtigsten Ergebnisse der simultanen Rietveld-Verfeinerungen sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 zusammengefasst. Die beobachteten und berechneten Beugungsdiagramme aus der gemeinsamen Verfeinerung der Datensätze sind in den Abbildungen 5.7 und 5.8 enthalten. Weitere Reflexe bei $2\theta = 23^\circ, 30^\circ, 35^\circ$ und 48° im Neutronenbeugungsdiagramm konnten keiner bekannten Phase zugeordnet werden. Diese Reflexe liegen zu nah an Reflexen der Verbindung $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $x = 0,95$, um diesen Winkelbereich abzuschneiden. Daher wurden die Reflexe mit verfeinert. Die Röntgen- und Neutronenbeugungsdatensätze wurden 50/50 gewichtet.

²¹ R^{z+} sind 3wertige Seltenerdmetallionen. Eu und Yb können jedoch auch 2wertig vorliegen.

²²Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Einwaage der Elemente vor dem Zusammenschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen.

Tabelle 5.2: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter B [10^4 pm^2] aus der gemeinsamen Rietveld-Verfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten am $(\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 0,95$; $y = 0,95$; Raumgruppentyp $I4/mmm$. Aus der Verfeinerung ergibt sich folgende Zusammensetzung: $(\text{La}_{0,9(2)}\text{Ca}_{3,1}\text{N}_{0,95(1)})\text{Bi}_2$.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B [10^4 pm^2]	Besetzung
N	$2a$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,80(8)	0,95(1)
Bi	$4e$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,14137(9)	0,73(3)	1
La/Ca(1)	$4e$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,3422(1)	0,92(7)	0,42(9)/0,58
La/Ca(2)	$4c$	$\frac{1}{2}$	0	0	0,98(7)	0,04(1)/0,96

Tabelle 5.3: Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung an $(\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 0,95$; $y = 0,95$.

Datensatz	Neutronenbeugung	Röntgenbeugung
Zellparameter a [pm]		482,27(1)
Zellparameter c [pm]		1671,58(5)
Volumen [10^6 pm^3]		388,7(1)
Wellenlänge [pm]	154,802(4)	Cu $K_{\alpha 1}$
Messbereich [$^\circ$; Θ_{\min} ; Θ_{\max}]	2; 134	15; 90
Schrittweite	0,05	0,01
Anzahl der Profilmesspunkte	2634	7494
verfeinerte Parameter		24
Anzahl der verfeinerten Strukturparameter		11
Reflexprofil		Pseudovoigt
Gütefaktoren:		
R_F	6,26	5,15
R_{Bragg}	8,59	6,54
Gewichtung der Daten	50	50

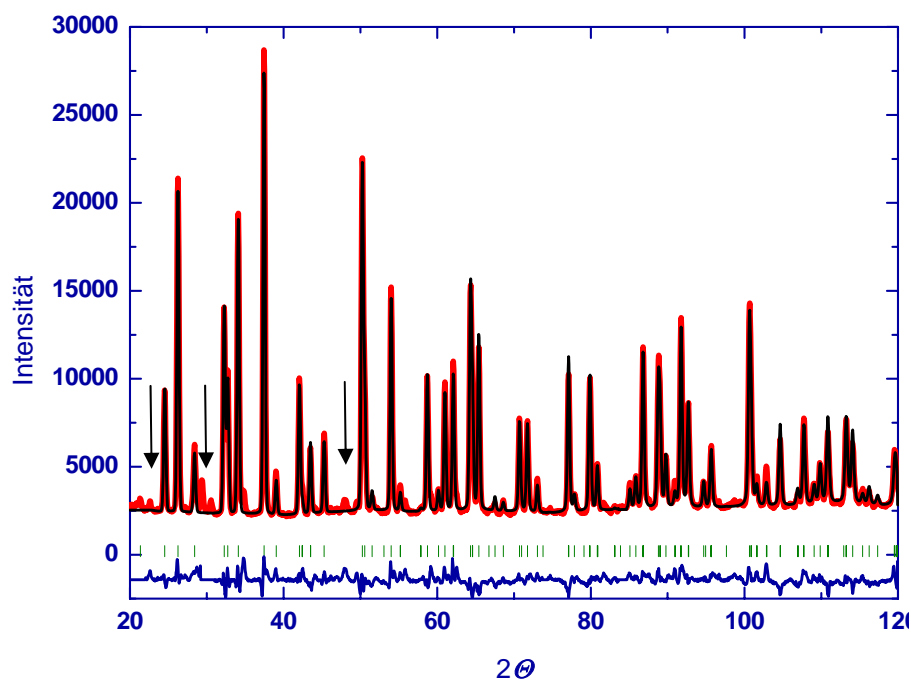


Abbildung 5.7: Rietveld-Verfeinerung für $(\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 0,95$; $y = 0,95$: Neutronenbeugungsdiagramm; gemessene Intensität (rot), berechnete Intensität (schwarz), Differenzkurve gemessene Intensität abzüglich berechnete Intensität (blau) und mögliche Bragg-Reflexe (grün).

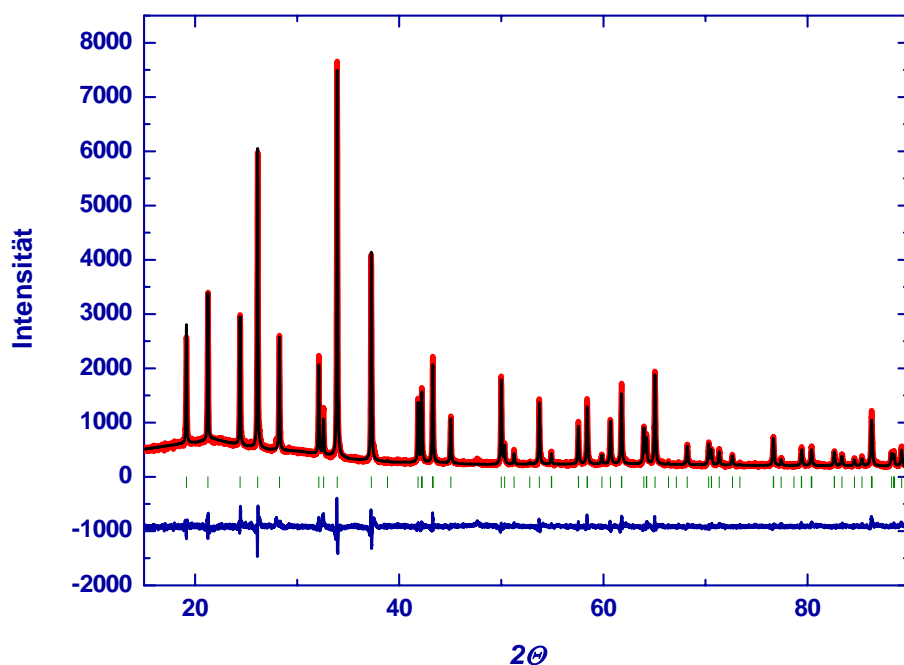


Abbildung 5.8: Rietveld-Verfeinerung für $(\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 0,95$; $y = 0,95$: Röntgenbeugungsdiagramm; gemessene Intensität (rot), berechnete Intensität (schwarz), Differenzkurve gemessene Intensität abzüglich berechnete Intensität (blau) und mögliche Braggreflexe (grün).

Damit eine Aussage über die Teilordnung La³⁺/Ca²⁺ im quaternären System (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ (Strukturtyp K₂NiF₄) getroffen werden kann, wurden zusätzlich die Strukturparameter von (La_{0,9}Ca_{3,1}N_y)Bi₂ und (LaCa₃N_y)Bi₂ mittels Rietveld-Methode an den jeweiligen Röntgendatensätzen verfeinert. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Rietveld-Verfeinerungen sind in den Tabellen 5.4 bis 5.7 zusammengefasst. Die beobachteten und berechneten Beugungsdiagramme aus der Verfeinerung der Datensätze sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 enthalten.

Tabelle 5.4: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter B [10^4 pm^2] aus der Rietveld-Verfeinerung von Röntgen- beugungsdaten am (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,90$ Raumgruppentyp $I4/mmm$. Aus der Verfeinerung ergibt sich folgende Zusammensetzung: (La_{0,9(2)}Ca_{3,1}N_y)Bi₂. Eine Bestimmung des Besetzungsparameters für N neben den Schwerstreuern La, Ca und Bi ist anhand eines Röntgendatensatzes nicht möglich. Der Besetzungsparameter für N³⁻ wurde anhand der Röntgendaten nicht verfeinert (Vollbesetzung der Oktaederlücken).

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B [10^4 pm^2]	Besetzung
N	$2a$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,46(1)	1
Bi	$4e$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,1414(1)	1,04(5)	1
La/Ca(1)	$4e$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,3430(2)	1,1(1)	0,38(8)/0,62
La/Ca(2)	$4c$	$\frac{1}{2}$	0	0	1,1(2)	0,056(8)/0,944

Tabelle 5.5: Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung an (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,90$. Der Besetzungsparameter für N³⁻ wurde anhand der Röntgendaten nicht verfeinert.

Datensatz	Röntgenbeugung
Zellparameter a [pm]	482,668(3)
Zellparameter c [pm]	1668,14(2)
Volumen [10^6 pm^3]	388,7(1)
Wellenlänge [pm]	Cu $K_{\alpha 1}$
Messbereich [$^\circ$; Θ_{\min} ; Θ_{\max}]	15; 90
Schrittweite	0,01
Anzahl der Profilmesspunkte	7494
verfeinerte Parameter	21
Anzahl der verfeinerten Strukturparameter	10
Reflexprofil	Pseudovoigt
Gütefaktoren:	
R_F	4,52
R_{Bragg}	5,59

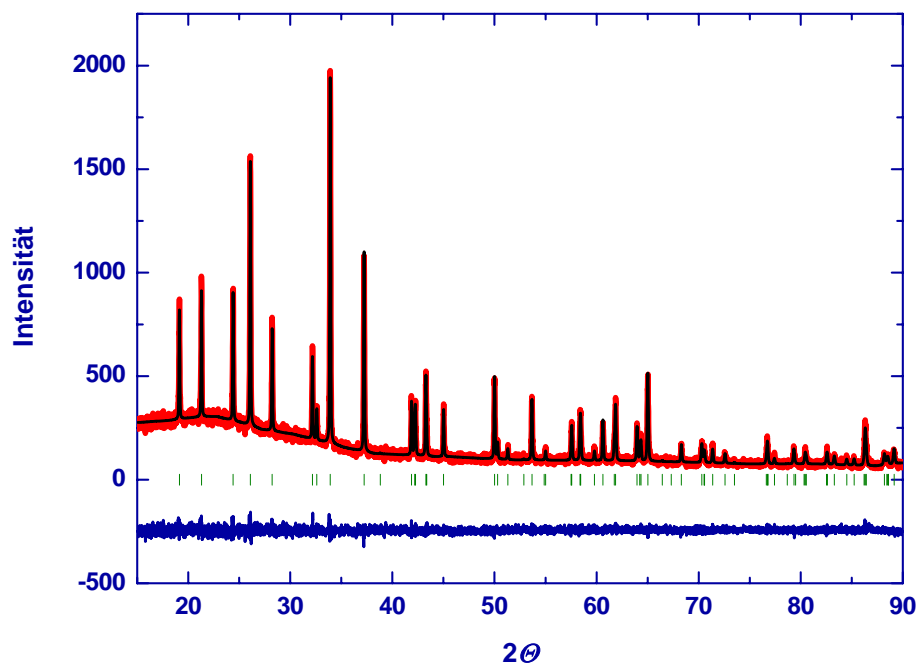


Abbildung 5.9: Rietveld-Verfeinerung für $(\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 0,90$: Röntgenbeugungsdiagramm; gemessene Intensität (rot), berechnete Intensität (schwarz), Differenzkurve gemessene Intensität abzüglich berechnete Intensität (blau) und mögliche Braggreflexe (grün). Der Besetzungsparameter für N^{3-} wurde anhand der Röntgendaten nicht verfeinert.

Tabelle 5.6: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter B [10^4 pm^2] aus der Rietveld-Verfeinerung von Röntgenbeugungsdaten von $(\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 1,00$ Raumgruppentyp $I4/mmm$. Aus der Verfeinerung ergibt sich folgende Zusammensetzung: $(\text{La}_{0,9(1)}\text{Ca}_{3,1}\text{N}_y)\text{Bi}_2$. Eine Bestimmung des Besetzungsparameters für N neben den Schwerstreuern La, Ca und Bi ist anhand eines Röntgendatensatzes nicht möglich. Der Besetzungsparameter für N^{3-} wurde anhand der Röntgendaten nicht verfeinert.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B [10^4 pm^2]	Besetzung
N	$2a$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,46(1)	1
Bi	$4e$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,14098(6)	1,01(3)	1
La/Ca(1)	$4e$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,3420(1)	0,77(8)	0,40(5)/0,60
La/Ca(2)	$4c$	$\frac{1}{2}$	0	0	1,2(2)	0,039(6)/0,961

Tabelle 5.7: Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung an $(\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 1,00$. Der Besetzungsparameter für N^{3-} wurde anhand der Röntgendaten nicht verfeinert.

Datensatz	Röntgenbeugung
Zellparameter a [pm]	482,22(1)
Zellparameter c [pm]	1671,34(1)
Volumen [10^6 pm^3]	388,7(1)
Wellenlänge [pm]	Cu $K_{\alpha 1}$
Messbereich [$^\circ$; Θ_{\min} ; Θ_{\max}]	15; 90
Schrittweite	0,01
Anzahl der Profilmesspunkte	7494
verfeinerte Parameter	18
Anzahl der verfeinerten Strukturparameter	10
Reflexprofil	Pseudovoigt
Gütefaktoren:	
R_F	4,37
R_{Bragg}	5,71

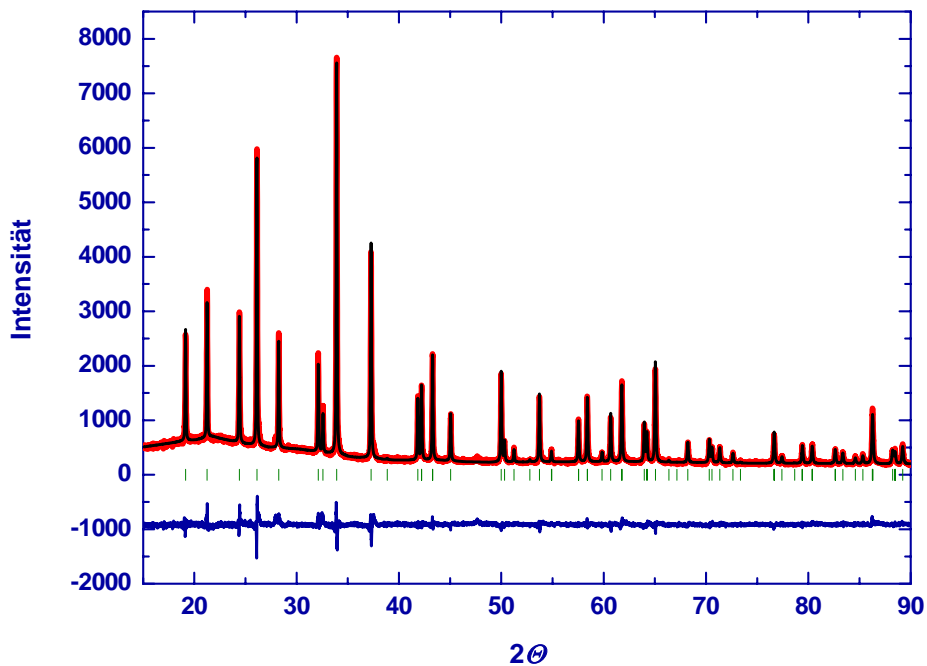


Abbildung 5.10: Rietveld-Verfeinerung für $(\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 1,00$: Röntgenbeugungsdiagramm; gemessene Intensität (rot), berechnete Intensität (schwarz), Differenzkurve gemessene Intensität abzüglich berechnete Intensität (blau) und mögliche Braggreflexe (grün). Der Besetzungsparameter für N^{3-} wurde anhand der Röntgendaten nicht verfeinert.

Für eine Validierung des Ergebnisses der Oktaederbesetzung durch das Nitridion aus der Rietveld-Verfeinerung wurde repräsentativ an einphasigen Proben die Zusammensetzung der Verbindungen mittels chemischer Analyse auf Stickstoff/Sauerstoff untersucht (siehe Kapitel 2.1.8). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Tabelle 5.8: Ergebnisse der N/O-Elementaranalysen für (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,90$ sowie $0,95$ und die daraus resultierende Zusammensetzung. Die Analyse auf Sauerstoff ergab einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze (NWG: 0,10).

(La _x Ca _{4-x} N _y)Bi ₂	N [Gew%]	O [Gew%]	Zusammensetzung
$x = 0,90$	$1,96 \pm 0,02$	< NWG	(La _{0,90} Ca _{3,10} N _{0,95(1)})Bi ₂
$x = 0,95$	$1,87 \pm 0,03$	< NWG	(La _{0,95} Ca _{3,05} N _{0,91(2)})Bi ₂

Das Ergebnis der simultanen Rietveld-Verfeinerung von (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,95})Bi₂ als auch die N/O-Elementaranalysen weisen auf eine geringe Unterbesetzung der Oktaederlücken durch das Stickstoffanion hin. Nach den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerungen sind die Verbindungen (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,90$ sowie $0,95$ aufgrund der Standardabweichungen nicht klar zu unterscheiden. Das molare Verhältnis der Elemente La, Ca und Bi in der Verbindung (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,90$; $0,95$ und $1,00$, das sich aus den Rietveld-Verfeinerungen ergibt, stimmt mit dem Verhältnis der Elemente aus der Einwaage für das Experiment überein (siehe Tabelle 5.9). Im Folgenden werden daher die Zusammensetzungen (La_{0,90}Ca_{3,10}N_{0,95(1)})Bi₂ und (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91(2)})Bi₂ eingeführt. Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Einwaage der Elemente La, Ca und Bi und dem Ergebnis der N/O-Elementaranalyse.

Tabelle 5.9: Einwaage der Elemente La, Ca und Bi, das daraus sich ergebende molare Verhältnis dieser Elemente in den metallischen Reguli zum Vergleich mit den Zusammensetzungen der Verbindungen (La_{0,9(2)}Ca_{3,1}N_y)Bi₂ und (La_{0,9(2)}Ca_{3,1}N_{0,95(1)})Bi₂ nach der Rietveld-Verfeinerung.

<i>m</i> (La) [mg]	<i>m</i> (Ca) [mg]	<i>m</i> (Bi) [mg]	Zusammensetzung	
			metallischer Regulus	Rietveld-Verfeinerung
187	187	625	La _{0,90} Ca _{3,10} Bi ₂	(La _{0,9(2)} Ca _{3,1} N _y)Bi ₂
196	182	621	La _{0,95} Ca _{3,00} Bi ₂	(La _{0,9(2)} Ca _{3,1} N _{0,95(1)})Bi ₂

Die Verbindungen (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,90$ und $0,95$ erfüllen im Rahmen der Genauigkeit die (8-N)-Regel:

(La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,90$

$$\text{La}^{3+}: 0,90 * 3 = 2,7; \text{Ca}^{2+}: 3,10 * 2 = 6,20; \text{N}^{3-}: 0,95 * -3 = - 2,85; \text{Bi}^{3-}: 2 * -3 = - 6 \\ \Sigma = 0,05$$

(La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,95$

$$\text{La}^{3+}: 0,95 * 3 = 2,85; \text{Ca}^{2+}: 3,05 * 2 = 6,10; \text{N}^{3-}: 0,91 * -3 = - 2,73; \text{Bi}^{3-}: 2 * -3 = - 6 \\ \Sigma = 0,32.$$

Weiterhin kann den Rietveld-Verfeinerungen eine bevorzugte Besetzung der Wyckoff-Lage 4e: $\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; z$ (terminale Oktaederspitzen) durch La³⁺ entnommen werden²³. Die Wyckoff-Lage 4c (Eckenverknüpfung der Oktaeder) wird fast ausschließlich durch Ca²⁺ besetzt. Damit wird das kleinere Kation Ca²⁺ (Ionenradius nach Shannon/Prewitt [33] I_R : 100 pm²⁴) von N³⁻ linear und von Bi³⁻ quadratisch planar koordiniert. Das La³⁺ (I_R : 106,1 pm) sowie Ca²⁺ werden oktaedrisch von 5 Bi³⁻ und 1 N³⁻ (quadratische Pyramide, durch N³⁻ über Grundfläche überkappt) umgeben.

Ein strukturemisches Merkmal der inversen Ruddlesden-Popper-Phasen (A_4O)E₂ ($A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Yb}^{2+}; E = \text{P}^{3-}, \text{As}^{3-}, \text{Sb}^{3-}, \text{Bi}^{3-}$) stellen die in [001]-Richtung elongierten Ellipsoide der O²⁻-Ionen dar [76 – 84]. Diese Elongation des N³⁻-Ions sollte aufgrund einer deutlich geringeren Verzerrung der La_xCa_{6-x}N_y-Oktaeder in der Verbindung (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ in [001]-Richtung kleiner ausfallen²⁵.

Während der interatomare Abstand A(1)-O (terminale Oktaederspitze) in den Verbindungen (A_4O)E₂ um mehr als 15 % größer ist als A(2)-O (eckenverknüpfte Oktaederspitzen) [77; 79; 80], liegt das Verhältnis der interatomaren Abstände La/Ca(1)-N zu La/Ca(2)-N bei ca. 1,09:1. Analog zu (A_4O)E₂, dessen Sauerstoffanion mit einer „bevorzugten“ 5-fach Koordination diskutiert wird, kann dem Stickstoffanion im (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ ebenfalls die Koordinationszahl 5 zugeschrieben werden.

Die kürzesten Abstände La/Ca(1)-N und La/Ca(2)-N der Verbindung (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ liegen in guter Konsistenz zu interatomaren Abständen vergleichbarer Verbindungen LaN und (Ca₃N)Bi [21; 87] (N³⁻ ebenfalls Koordinationspolyeder: Oktaeder; Abstände siehe Tab.

²³Die Wyckoff-Lage 4e: $\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; z$ wird zu 40% von La³⁺ und zu 60% Ca²⁺ besetzt. Das bedeutet, dass ca. 90% des La³⁺ in der Verbindung (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ auf den terminalen Oktaederspitzen liegen. 10% des La³⁺ befindet sich auf der Wyckoff-Lage 4c ($\frac{1}{2}; 0; 0$)

²⁴Zum Vergleich wurden Ionenradien ausgewählt, die nach Shannon/Prewitt in einer 6-fach Koordination vorliegen, weil die Seltenerdmetallionen und die Ca²⁺-Ionen oktaedrisch koordiniert sind (4+2-Koordination oder 5+1-Koordination).

²⁵Eine Bestimmung der Auslenkungsvektoren des Schwingungsellipsoids ist bei einer isotropen Verfeinerung nicht möglich. Eine anisotrope Verfeinerung ist nach der Rietveld-Methode, aufgrund zu schlechter Datenqualität nicht erfolgt.

5.10). Die ermittelten interatomare Abstände La/Ca(2)–N der Verbindung (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ sind kürzer als Ca–N-Abstände der Verbindung (Ca₃N)Bi. Diese Tatsache kann mit einer bevorzugten 5-fach Koordination von N³⁻ erklärt werden. Das Stickstoffanion befindet sich demnach nicht direkt im Zentrum der La_xCa_{6-x}N_y-Oktaeder²⁶.

Tabelle 5.10: Gemittelte interatomare Abstände (*) im Vergleich zu den bekannten Verbindungen LaN, (Ca₃N)Bi, (La₃N)Sn und (La₃N)In [5; 7; 21; 87]. Für die quaternäre Verbindung (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ gibt es keine reinen interatomaren Abstände La–N, Ca–N, La–Bi, Ca–Bi, jedoch wird dies in dieser Tabelle nicht berücksichtigt (Teilordnung La³⁺/Ca²⁺).

Abstand [pm]		Abstand [pm]	
(La _{0,95} Ca _{3,05} N _{0,91})Bi ₂			
La/Ca(1) – N	263,92(2)*	La/Ca(1) – Bi	334,91(2)*
La/Ca(2) – N	241,13(5)*	La/Ca(2) – Bi	337,99(4)*
LaN:			
La – N	265,25		
(Ca ₃ N)Bi:			
Ca – N	244,42	Ca – Bi	345,66
(La ₃ N)Sn:			
La – N	254,75	(La ₃ N)In:	
		La – N	256,46

Der Rauminhalt der La_xCa_{6-x}N_y-Oktaeder²⁷ ($20,46 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) ist im Vergleich zu den Volumina der La₆N-Oktaeder von (La₃N)Sn ($22,04 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) und (La₃N)In ($22,49 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) geringer²⁸ [5; 7]. Unter Einbeziehung der Tatsache, dass in der Verbindung (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ das kleinere Kation Ca²⁺ die Majoritätskomponente ist, liegen La³⁺/Ca²⁺- und N³⁻-Ionen für eine dichteste Kugelpackung zu weit auseinander²⁹. Eine ähnlich gute Raumerfüllung der Ruddlesden-Popper-Phasen wie in der Kugelpackung des kubischen Perowskit ist nicht zu erwarten. Die interatomaren Abstände La/Ca(1)-Bi und La/Ca(2)-Bi sind geringer als Ca-Bi-Abstände in der Verbindung (Ca₃N)Bi. Hierbei ist jedoch die 9-fach Koordination des Bi³⁻ im (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ durch La³⁺/Ca²⁺ von der 12-fach Koordination von Bi³⁻ durch Ca²⁺ im Perowskit (Ca₃N)Bi zu unterscheiden. Die Abstände der

²⁶Interatomare Abstände La/Ca(2)–N werden zwischen den koordinierenden La/Ca(2)-Atomen und dem Oktaederzentrum gemessen.

²⁷Formel zur Berechnung der Oktaedervolumina: $V_{\text{Oktaeder}} = \frac{4}{3}a^2b$; a ist der interatomare Abstand La/Ca(2)–N, b ist der interatomare Abstand La/Ca(1)–N.

²⁸Bei dem Vergleich der Oktaedervolumina werden die Sn- und In-Anionen von (La₃N)Sn und (La₃N)In nicht berücksichtigt, da ihre Ionenradien nicht bekannt sind. Tatsächlich bilden diese jedoch mit La die kubisch dichteste Kugelpackung und haben damit einen maßgeblichen Einfluss auf die Oktaedervolumina.

²⁹Rauminhalt der Ca₆N-Oktaeder in der Verbindung (Ca₃N)Bi: $19,47 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$.

packungsbildenden Atome La^{3+}/Ca^{2+} und Bi^{3-} im $(La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi_2$ sind aufgrund der geringeren Koordinationszahl kleiner.

Wie den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerungen zu entnehmen ist, konnte für das quaternäre System $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ eine Phasenbreite von $0,90 \leq x < 1,00$ bestimmt werden (siehe Abb. 5.11 bis 5.13). Röntgendiffraktogramme von Verbindungen $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$, mit einem von dieser Phasenbreite abweichendem Parameter x , weisen Reflexe weiterer Phasen auf. Während im Ca-reicheren Phasengebiet der Verbindungen $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ ($0,90 < x$) neben einer weiteren unbekanntem Verbindung $(Ca_3N)Bi$ als Verunreinigung vorliegt, sind in Röntgendiffraktogrammen der Verbindungen des Gehaltsschnitts $x > 1$ Reflexe einer unbekanntem Phase zu erkennen. Auch bestehen für die Verbindungen $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $x = 1,05$ und $1,10$ im „Zwei-Phasen-Gebiet“ keine konstanten Werte für die Zellparameter. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die Phasenbreite größer ist als bisher festgelegt.

Der Regel von Vegard folgend [88], sollten die Gitterparameter der Elementarzelle mit steigendem Gehalt des größeren Kations La^{3+} größer werden. Mit zunehmendem La-Gehalt wird jedoch ein kleinerer Gitterparameter a und ein kleineres Volumen (Gitterparameter a geht quadratisch in die Berechnung des Volumens ein) beobachtet.

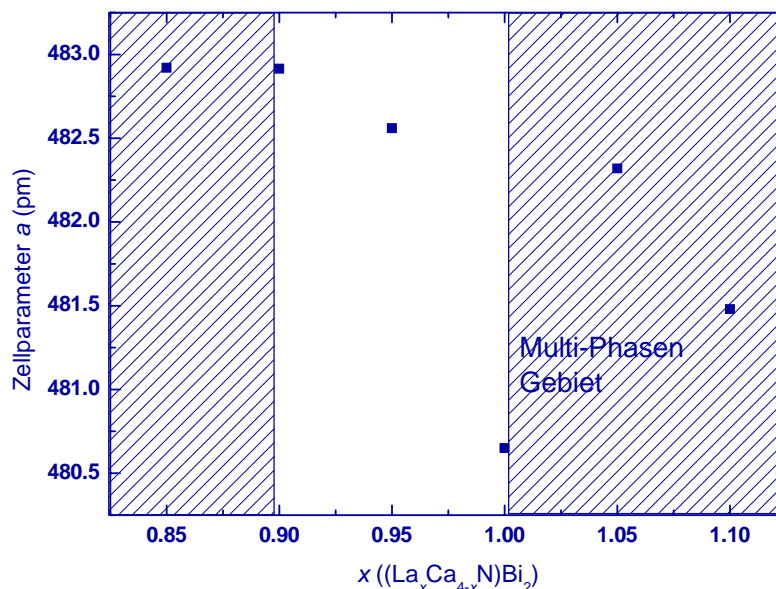


Abbildung 5.11: Gehaltsschnitt des quaternären Systems $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ ($T = 1273$ K); aufgetragen ist der Zellparameter a gegen den Substitutionsparameter x . Die Multi-Phasen-Gebiet bestehen nach Auswertung der Röntgendiffraktogramme aus $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ und einer unbekanntem Phase ($x > 1$), sowie $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ und $(Ca_3N)Bi$ ($0,9 < x$). Weitere Verunreinigungen konnten nicht bestimmt werden. Die ermittelten Zellparameter sind mit einem Fehler behaftet, der in der Größenordnung des Symbols ■ liegt.

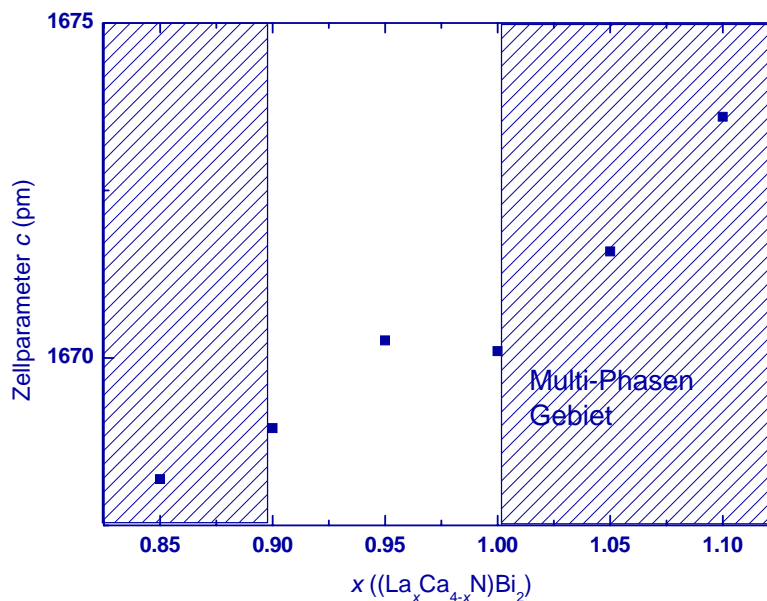


Abbildung 5.12: Gehaltsschnitt des quaternären Systems $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ ($T = 1273$ K); aufgetragen ist der Zellparameter c gegen den Substitutionsparameter x . Die Multi-Phasen-Gebiet bestehen nach Auswertung der Röntgendiffraktogramme aus $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ und einer unbekannt Phase ($x > 1$), sowie $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ und $(Ca_3N)Bi$ ($0,9 < x$). Weitere Verunreinigungen konnten nicht bestimmt werden. Die ermittelten Zellparameter sind mit einem Fehler behaftet, der in der Größenordnung des Symbols ■ liegt.

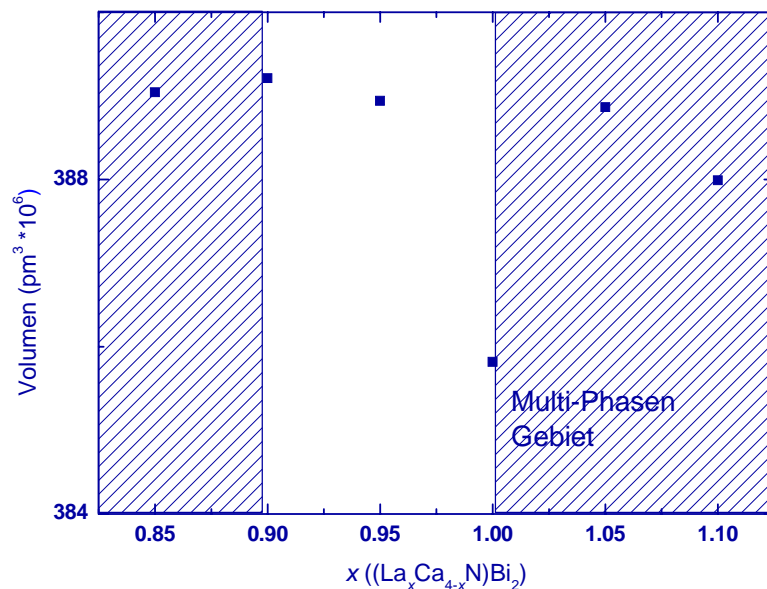


Abbildung 5.13: Gehaltsschnitt des quaternären Systems $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ ($T = 1273$ K); aufgetragen ist das Volumen gegen den Substitutionsparameter x . Die Multi-Phasen-Gebiet bestehen nach Auswertung der Röntgendiffraktogramme aus $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ und einer unbekannt Verbindung ($x > 1$), sowie $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ und $(Ca_3N)Bi$ ($0,9 < x$). Weitere Verunreinigungen konnten nicht bestimmt werden. Die ermittelten Zellparameter sind mit einem Fehler behaftet, der in der Größenordnung des Symbols ■ liegt.

Für eine qualitative Aussage zu den Gitterparametern im quasibinären Gehaltsschnitt des quaternären Systems $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ müssen auch die Lageparameter für La^{3+}/Ca^{2+} und ihre Besetzung berücksichtigt werden. Ein zu berücksichtigender Faktor ist außerdem der Besetzungsparameter von N^{3-} . Dieser variiert mit dem La-Gehalt (siehe Tab. 5.9). Eine höhere anteilige Besetzung der Lage 4c durch das größere Lanthan erfordert aufgrund des interatomaren Abstandes zum N^{3-} -Ion einen größeren Gitterparameter a . Ebenso wirkt sich eine höhere Besetzung (Vollbesetzung) der $La_xCa_{6-x}N_y$ -Oktaeder auf den Zellparameter a aus. Der Einfluss des N^{3-} -Ions auf den Gitterparameter c ist geringer als auf a , aufgrund längerer interatomarer Abstände La/Ca(1)-N. Theoretisch erfolgt die Ausordnung durch Lanthan auf der Wyckoff-Lage 4e sowie Calcium auf 4c, wie diese für Systeme mit Phasenbreiten zu erwarten ist, um eine möglichst dichte Kugelpackung zu bilden. Den Ergebnissen aus den Rietveld-Verfeinerungen von $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $x = 0,90; 0,95$ und $1,00$ folgend, variiert der La-Anteil auf der Wyckoff-Lage 4e, als auch auf der Wyckoff-Lage 4c mit x ($(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$) geringfügig. Unterschiedliche Besetzungen der Wyckoff-Lagen 4e und 4c durch La^{3+}/Ca^{2+} , sowie der $La_xCa_{6-x}N_y$ -Oktaeder durch N^{3-} bei geringer Variation des Parameters x im quaternären System $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ können als ein Indiz für ein thermodynamisches Ungleichgewicht gewertet werden. Die Gitterparameter von $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ $x = 1,05; 1,10$ deuten auf eine größere Phasenbreite hin. Die zusätzlichen Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen konnten weder LaN noch $(Ca_3N)Bi$ zugeordnet werden. Eine unvollständige Ausordnung La^{3+}/Ca^{2+} bedingt durch die hohe Synthesetemperatur $T = 1273$ K ist prinzipiell ebenfalls denkbar.

5.3.4.2 Das quaternäre System $(Ce_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$

Mikrokristalline Pulver der Gesamtzusammensetzung³⁰ $(Ce_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $x = 0,73; 0,77$ wurden durch direkte Nitridierung intermetallischer Reguli der Gesamtzusammensetzung $Ce_xCa_{4-x}Bi_2$ unter quasistationärer Stickstoffatmosphäre bei $T = 1313$ K synthetisiert (Temperaturprogramm siehe Anhang A). Diese Verbindungen konnten durch mehrmaliges Verreiben/Homogenisieren und erneutes Erhitzen röntgenographisch einphasig erhalten werden.

³⁰Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Einwaage der Elemente vor dem Zusammenschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen. Aus Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten der Verbindung $(Ce_xCa_{4-x}N_{0,95(1)})Bi_2$ mit $x = 0,73$ wurde mittels Rietveld-Methode der Stickstoffgehalt ermittelt.

Analog zum quaternären System (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ wurde für die inversen Ruddlesden-Popper-Phasen (Ce_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ eine geringe Phasenbreite³¹ $0,73 \leq x \leq 0,77$ bestimmt (Abb. 5.14 Vergleich der Röntgenpulverdiagramme). Ebenso wird mit steigendem Gehalt an Ce ein kleinerer Gitterparameter a ((Ce_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,73$: $y = 0,95(1)$: $a = 480,86(4)$ pm, $c = 1661,8(1)$ pm; (Ce_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,77$: $a = 480,00(7)$ pm, $c = 1665,4(6)$ pm) beobachtet, während der Gitterparameter c größere Abmessungen bei einem höheren Ce-Gehalt aufweist.

An einer Verbindung der Zusammensetzung (Ce_xCa_{4-x}N_{0,95(1)})Bi₂ mit $x = 0,73$ wurden zur Bestimmung der Lagen (Atomkoordinaten) und deren Besetzung sowohl Röntgenbeugungs- als auch Neutronenbeugungsmessungen durchgeführt. Die Strukturdaten konnten mittels Rietveld-Methode an diesen Datensätzen verfeinert werden. Die wichtigsten Ergebnisse dieser gemeinsamen simultanen Rietveld-Verfeinerung sind in den Tabellen 5.11 und 5.12 zusammengefasst. Die beobachteten und berechneten Beugungsdiagramme aus der gemeinsamen Verfeinerung der Datensätze sind in den Abbildungen 5.14 und 5.15 enthalten. Das Verhältnis der Elemente Ce, Ca und Bi in der Verbindung (Ce_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,68(4)$; $y = 0,95(1)$, das sich aus den Rietveld-Verfeinerungen ergibt, stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem Verhältnis der Elemente aus der Einwaage für das Experiment überein.

Tabelle 5.11: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter B [10^4 pm²] aus der gemeinsamen Rietveld-Verfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten von (Ce_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit $x = 0,73$ Raumgruppentyp $I4/mmm$. Aus der Verfeinerung ergibt sich folgende Zusammensetzung: (Ce_{0,68(4)}Ca_{3,32}N_{0,95(1)})Bi₂.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B [10^4 pm ²]	Besetzung
N	$2a$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2,0(2)	0,95(1)
Bi	$4e$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,1411(1)	1,39(4)	1
Ce/Ca(1)	$4e$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,3399(2)	1,5(1)	0,20(1)/0,80
Ce/Ca(2)	$4c$	$\frac{1}{2}$	0	0	1,7(1)	0,14(1)/0,86

³¹Proben der Zusammensetzung (Ce_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ wurden im Bereich $0,73 \leq x \leq 1$ mit einem Raster von 0,04 synthetisiert und auf ihre Einphasigkeit mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

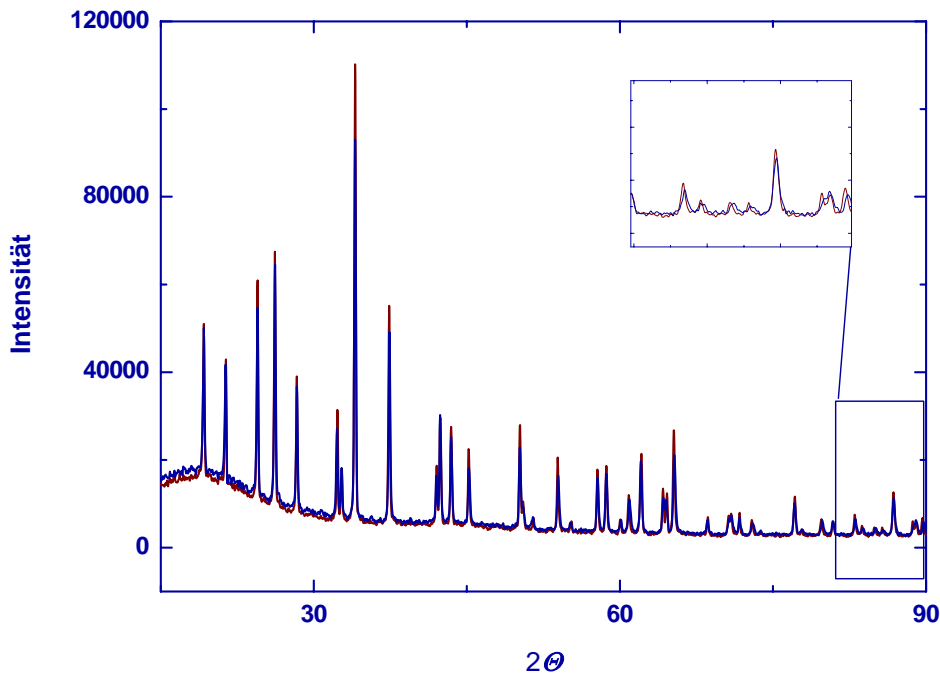


Abbildung 5.14: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $(\text{Ce}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 0,73$; (rot); $0,77$ (blau). Aufgetragen ist die relative Intensität gegen 2θ , Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung; $(\text{Ce}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_{0,95(1)})\text{Bi}_2$ mit $x = 0,73$: $a = 480,86(4)$ pm, $c = 1661,8(1)$ pm; $(\text{Ce}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_{0,95(1)})\text{Bi}_2$ mit $x = 0,77$: $a = 480,00(7)$ pm, $c = 1665,4(6)$ pm.

Tabelle 5.12: Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung an $(\text{Ce}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 0,73$.

Datensatz	Neutronenbeugung	Röntgenbeugung
Zellparameter a [pm]	480,64(1)	
Zellparameter c [pm]	1661,05(4)	
Volumen [10^6 pm ³]	383,4(1)	
Wellenlänge [pm]	154,91(1)	Cu $K_{\alpha 1}$
Messbereich [$^\circ$; θ_{\min} ; θ_{\max}]	1; 152	15; 100
Schrittweite	0,04	0,03
Anzahl der Profilmesspunkte	3770	2829
verfeinerte Parameter	26	
Anzahl der verfeinerten Strukturparameter	9	
Reflexprofil	Pseudovoigt	
Gütefaktoren:		
R_F	6,54	4,58
R_{Bragg}	8,62	6,48

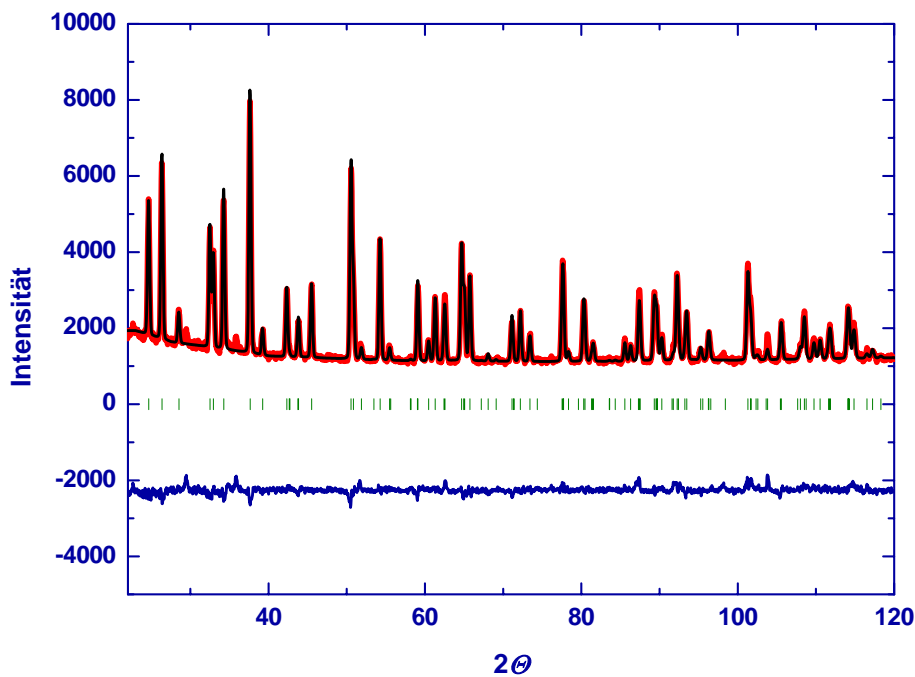


Abbildung 5.15: Rietveld-Verfeinerung für $(\text{Ce}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 0,73$: Neutronenbeugungsdiagramm; gemessene Intensität (rot), berechnete Intensität (schwarz), Differenzkurve gemessene Intensität abzüglich berechnete Intensität (blau) und mögliche Braggreflexe (grün).

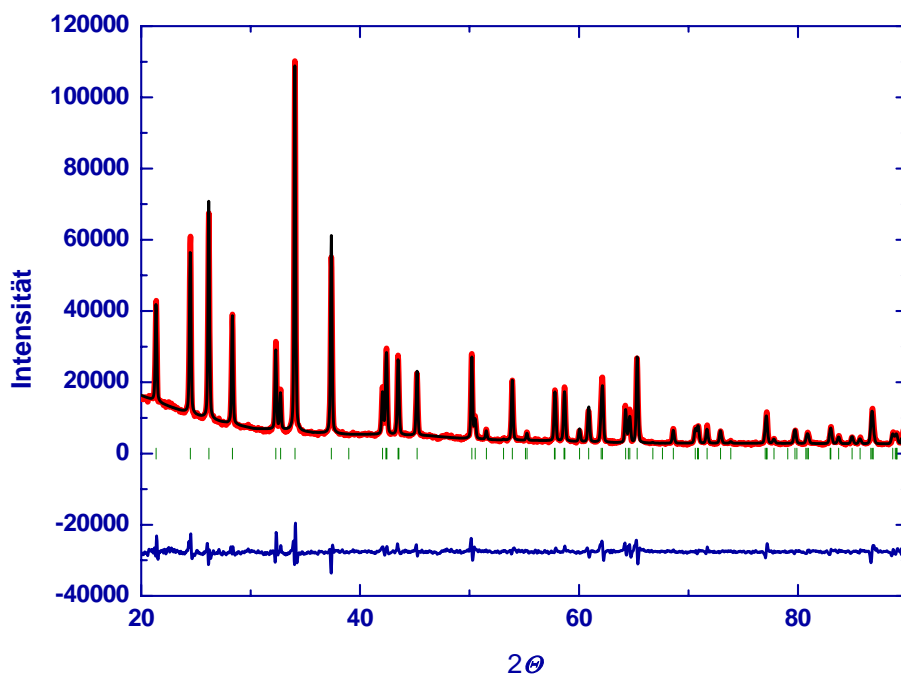


Abbildung 5.16: Rietveld-Verfeinerung für $(\text{Ce}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $x = 0,73$: Röntgenbeugungsdiagramm; gemessene Intensität (rot), berechnete Intensität (schwarz), Differenzkurve gemessene Intensität abzüglich berechnete Intensität (blau) und mögliche Braggreflexe (grün).

Eine sinnvolle Diskussion zur Teilordnung Ce/Ca aufgrund von Ionenradien und Ladung in der Struktur der inversen Ruddlesden-Popper-Phase $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ ist jedoch erst nach Bestimmung des Valenzzustandes von Cerium zu führen. Zur Bestimmung des Valenzzustandes von Cerium in der Verbindung $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ wurde ein Röntgenabsorptionsspektrum mit Synchrotronstrahlung an der Cerium- L_{III} -Kante aufgenommen (siehe Abb. 5.17). In diesem Spektrum ist für die Probe nur das Auftreten eines Signals bei 5725 eV zu erkennen, welches charakteristisch für einen reinen Ce- f^1 -Zustand ist. Für eine Verbindung, in der Cer als Ce^{4+} vorliegt, sind zwei Signale zu erwarten. Die Maxima der beiden Peaks liegen außerdem in einem höheren Energiebereich [30; 31]. Das schlechte Signal zu Rausch Verhältnis im Vergleich zur Referenz CePO_4 ist mit der Probenpräparation begründet. Für den geringen Ce-Anteil in der Phase $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ wurde zu viel B_4C verwendet. Die Probe wurde zu stark „verdünnt“.

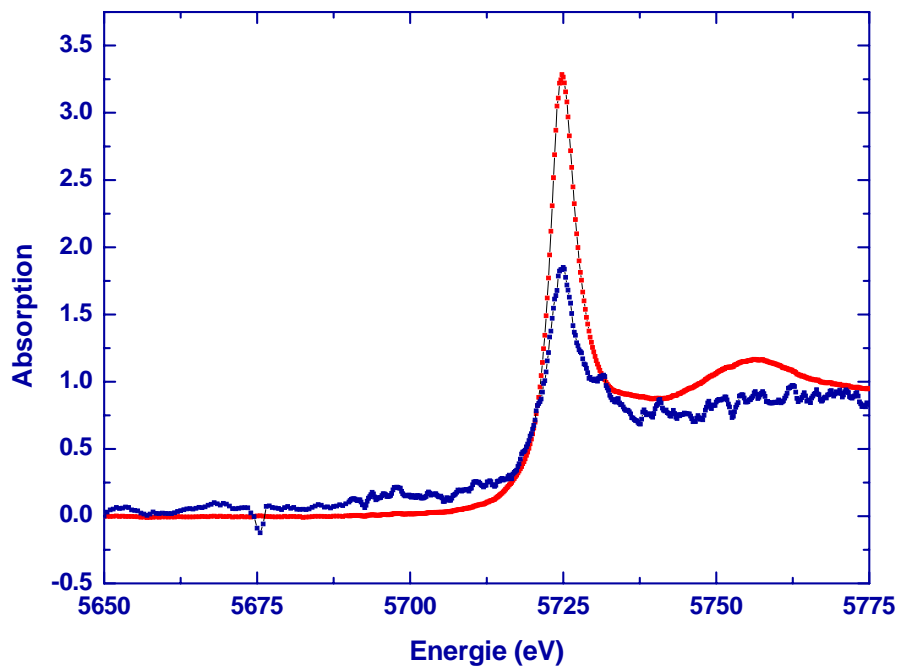


Abbildung 5.17: Röntgenabsorptionsspektren von $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ (blau) und der Referenz CePO_4 (rot) gemessen mit Synchrotronstrahlung an der Cerium- L_{III} -Kante.

Das Ergebnis der simultanen Rietveld-Verfeinerung von $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ weist auf eine geringe Unterbesetzung der Oktaederlücken durch das Nitridion hin. Eine Gemischavalenz des Ce in der Verbindung $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ um die Gesamtladung nach der (8-N)-Regel auszugleichen, kann nach der Röntgenabsorptionsmessung ausgeschlossen werden: $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$

$$\text{Ce}^{3+}: 0,73 * 3 = 2,19; \text{Ca}^{2+}: 3,27 * 2 = 6,54; \text{N}^{3-}: 0,95 * -3 = -2,85; \text{Bi}^{3-}: 2 * -3 = -6 \\ \Sigma = -0,12.$$

Neben dem Ca²⁺-Kation (*I_R*: 100 pm) liegt in (Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95(1)})Bi₂ ein nach Shannon/Prewitt größeres Ce³⁺-Kation (*I_R*: 103,4 pm) vor. Die Besetzung der Wyckoff-Lagen 4e (½; ½; 0,3399(2)) und 4c (½; 0; 0) durch Ce³⁺/Ca²⁺ sollte im Vergleich zu (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ mehr durch die Ladung und in einem geringeren Maß als La³⁺ durch die Ionengröße beeinflusst werden. Das Ergebnis für die Besetzungsparameter aus der Rietveld-Verfeinerung spiegelt keine eindeutige Bevorzugung der Lageparameter durch Ce³⁺ im Gegensatz zu (La_xCa_{4-x}N)Bi₂ wieder. Die Wyckoff-Lage 4e wird unwesentlich häufiger als die Wyckoff-Lage 4c durch Ce³⁺ besetzt. Die höher anteilige Besetzung der Wyckoff-Lage 4e durch Ce³⁺ ist aufgrund des größeren Ionenradius *I_R* im Vergleich zu Ca²⁺ zu erwarten. Der Abstand zum Nitridion Ce/Ca(1)–N: 265,9(4) pm ist deutlich größer als interatomare Abstände bekannter Verbindungen (Ce₃N)Sn (Ce–N: 250,55 pm) und (Ce₃N)In (Ce–N: 252,45 pm) (Abstände siehe Tab. 5.13) [5; 7]. Dieser Abstand Ce/Ca(1)–N ist auch für eine Ce³⁺-Spezies naturgemäß größer als z.B. in der binären Verbindung CeN (in CeN liegt Ce⁴⁺ mit einem *I_R*: 88 pm vor).

Aufgrund des deutlich kürzeren interatomaren Abstandes Ce/Ca(2)–N besteht für die Ce_xCa_{6-x}N-Okttaeder (20,48 * 10⁶ pm³) ein kleinerer Rauminhalt als für die Oktaeder der ternären Verbindungen (Ce₃N)Sn (20,97 * 10⁶ pm³) und (Ce₃N)In (21,45 * 10⁶ pm³). In Analogie zu (La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ liegt jedoch das kleinere Kation Ca²⁺ als Majoritätskomponente vor.

Tabelle 5.13: Gemittelte interatomare Abstände (*) im Vergleich zu bekannten Verbindungen CeN, (Ca₃N)Bi, (Ce₃N)Sn und (Ce₃N_{0,9})In [5; 7; 21; 87]. Für die quaternäre Verbindung (Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi₂ gibt es keine reinen interatomaren Abstände Ce–N, Ca–N, Ce–Bi, Ca–Bi, jedoch wird dies in dieser Tabelle nicht berücksichtigt (Teilordnung Ce³⁺/Ca²⁺).

Abstand [pm]		Abstand [pm]	
(Ce _{0,68(4)} Ca _{3,32} N _{0,95})Bi ₂			
Ce/Ca(1) – N	265,9(4)*	Ce/Ca(1) – Bi	330,2(5)*
Ce/Ca(2) – N	240,32(1)*	Ce/Ca(2) – Bi	335,7(1)*
CeN:		(Ce ₃ N)Sn:	
Ce – N	251,07	Ce – N	250,55
(Ce ₃ N _{0,9})In:			
Ce – N	252,45		
(Ca ₃ N)Bi:			
Ca – N	244,42	Ca – Bi	345,66

Eine im Vergleich zum kubischen Perowskit $(Ca_3N)Bi$ dichteste Kugelpackung wird somit nicht erreicht. Wie bereits in Kapitel 5.3.4.1 erwähnt, wird die Voraussetzung einer dichtesten Kugelpackung eine 12-fach Koordination des Bi^{3-} durch Ce^{3+}/Ca^{2+} nicht erfüllt. Die interatomaren Abstände im Koordinationspolyeder des Bi^{3-} (einfach überkapptes quadratisches Antiprisma) betragen $Ce/Ca(1)-Bi$: 330,2 pm; $Ce/Ca(2)-Bi$: 335,7 pm. Diese sind erwartungsgemäß für eine 9-fach Koordination kürzer als die interatomaren Abstände $Ca-Bi$ im kubischen Perowskit $(Ca_3N)Bi$.

5.3.4.3 Die quaternäre Verbindung $(PrCa_3N)Bi_2$

Mikrokristallines Pulver der Gesamtzusammensetzung $(PrCa_3N)Bi_2$ wurde durch direkte Nitridierung eines intermetallischen Regulus der Gesamtzusammensetzung „ $PrCa_3Bi_2$ “ unter quasistationärer Stickstoffatmosphäre bei $T = 1273$ K erhalten (Temperaturprogramm siehe Anhang A). Diese Verbindung konnte durch mehrmaliges Verreiben/Homogenisieren und erneutes Erhitzen röntgenographisch einphasig erhalten werden.

Im Gegensatz zu den quaternären Systemen $(R_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ $R = La, Ce$ existiert für die inverse Ruddlesden-Popper-Phase $(PrCa_3N)Bi_2$ keine signifikante Phasenbreite.

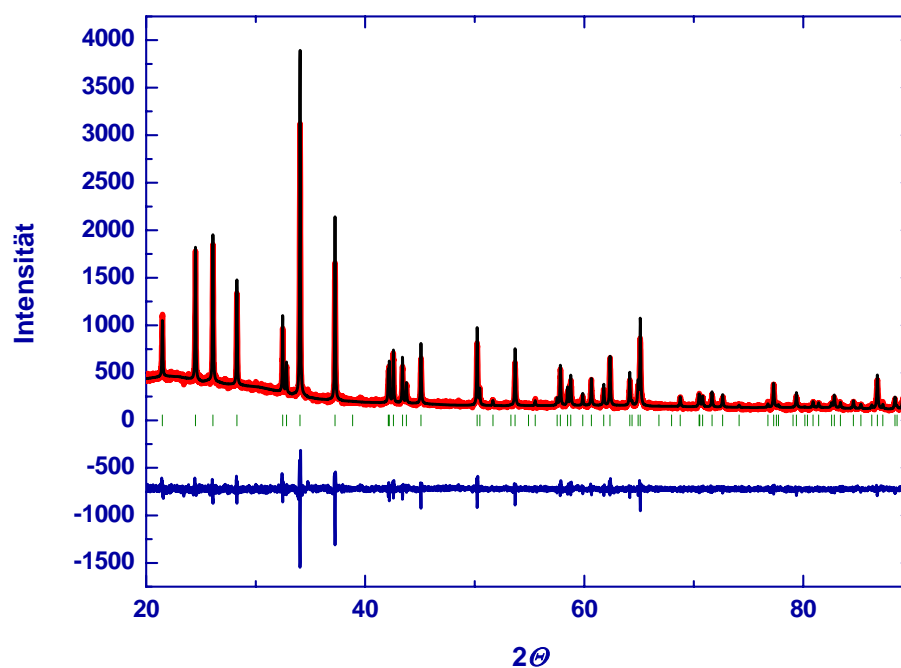
An einer Verbindung der Zusammensetzung $(PrCa_3N)Bi_2$ wurden zur Bestimmung der Lagen und deren Besetzung Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Die Strukturdaten konnten mittels Rietveld-Methode verfeinert werden. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Rietveld-Verfeinerung sind in den Tabellen 5.14 und 5.15 zusammengefasst. Das beobachtete und berechnete Beugungsdiagramm aus der Verfeinerung des Datensatzes ist in Abbildung 5.18 enthalten.

Tabelle 5.14: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter B [10^4 pm²] aus der Rietveld-Verfeinerung von Röntgenbeugungsdaten von $(PrCa_3N)Bi_2$ Raumgruppentyp $I4/mmm$. Aus der Verfeinerung ergibt sich folgende Zusammensetzung: $(Pr_{0,7(3)}Ca_{3,3}N)Bi_2$. Eine Bestimmung des Besetzungsparameters für N neben den Schwerstreuern Pr, Ca und Bi ist anhand eines Röntgendatensatzes nicht möglich.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B [10^4 pm ²]	Besetzung
N	2a	1/2	1/2	1/2	3(1)	1
Bi	4e	1/2	1/2	0,1413(1)	1,32(5)	1
Pr/Ca(1)	4e	1/2	1/2	0,3398(3)	1,1(2)	0,14(6)/0,86
Pr/Ca(2)	4c	1/2	0	0	1,0(2)	0,23(8)/0,77

Tabelle 5.15: Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung an (PrCa₃N)Bi₂.

Datensatz	Röntgenbeugung
Zellparameter a [pm]	482,526(2)
Zellparameter c [pm]	1653,81(1)
Volumen [10^6 pm ³]	385,1(1)
Wellenlänge [pm]	Cu $K_{\alpha 1}$
Messbereich [$^{\circ}$; Θ_{\min} ; Θ_{\max}]	10; 90
Schrittweite	0,01
Anzahl der Profilmesspunkte	7944
verfeinerte Parameter	17
Anzahl der verfeinerten Strukturparameter	10
Reflexprofil	Pseudovoigt
Gütefaktoren:	
R_F	4,50
R_{Bragg}	5,30

Abbildung 5.18: Rietveld-Verfeinerung für (PrCa₃N)Bi₂: Röntgenbeugungsdiagramm; gemessene Intensität (rot), berechnete Intensität (schwarz), Differenzkurve gemessene Intensität abzüglich berechnete Intensität (blau) und mögliche Braggreflexe (grün).

Zur Bestimmung der Zusammensetzung von (PrCa₃N)Bi₂ wurde eine N/O-Elementaranalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.16 aufgeführt.

Tabelle 5.16: Ergebnisse der N/O-Elementaranalysen für $(PrCa_3N)Bi_2$ und die daraus resultierende Zusammensetzung.

$(PrCa_3N_y)Bi_2$	N [Gew%]	O [Gew%]	Zusammensetzung
	$2,04 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,04$	$(PrCa_3N_{1,01(1)}O_{0,24(1)})Bi_2$

Das Resultat der N/O-Bestimmung lässt eine Vollbesetzung der Oktaederlücke durch das Stickstoffanion vermuten. Eine Bestätigung durch die Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsdaten ist aufgrund des Vorhandenseins der Schwerstreuer Pr und Bi nicht möglich. Im Rahmen des Fehlers wird das molare Verhältnis Pr/Ca, das sich aus der Einwaage ergibt, durch das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung bestätigt. Weiterhin ergab die N/O-Elementaranalyse einen erhöhten Sauerstoffwert, der gemeinsam mit der ermittelten Stickstoffmenge nicht mit der Zusammensetzung der Ruddlesden-Popper-Phase $(PrCa_3N)Bi_2$ (nach N/O-Elementaranalyse: $(PrCa_3N_{1,01(1)}O_{0,24(1)})Bi_2$) vereinbar ist. Das Röntgendiffraktogramm weist keine Reflexe einer Nebenphase auf. Eine quantitative Bestimmung der Elemente Pr, Ca und Bi kann Aufschluss darüber geben, ob geringe Mengen einer sauerstoffhaltigen Phase neben dem Produkt $(PrCa_3N)Bi_2$ vorliegen.

Pr^{3+} weist im Vergleich zu Ca^{2+} einen geringfügig größeren Ionenradius ($I_R(Pr^{3+})$: 101,3 pm) und eine größere positive Ladung auf. Die Besetzungsparameter der Wyckoff-Lagen 4e und 4c durch Pr^{3+}/Ca^{2+} geben wie im Fall von $(Ce_{0,68}Ca_{3,32}N_{0,95})Bi_2$ keine eindeutige Ordnung wieder. Pr^{3+} besetzt häufiger die Wyckoff-Lage 4c (Eckenverknüpfung der Oktaeder, siehe Tab. 5.14). Wie für die Verbindungen $(R_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $R = La, Ce$ sind die Volumina der $Pr_{1,5}Ca_{4,5}N$ -Oktaeder ($20,56 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) größer als die der vergleichbaren ternären Verbindung $(Ca_3N)Bi$ ($19,47 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) [21]. Im inversen Perowskit $(Ca_3N)Bi$ entspricht die Ionenanordnung Ca/Bi einer kubisch dichtesten Kugelpackung. Die kleineren interatomaren Abstände Pr/Ca(1)–Bi und Pr/Ca(2)–Bi des $(PrCa_3N)Bi_2$ im Vergleich zu den Ca-Bi-Abständen im $(Ca_3N)Bi$ sind mit der geringeren Koordinationszahl des Bi^{3-} verbunden³² (Abstände siehe Tab. 5.17).

Die Phase $(PrCa_3N)Bi_2$ erfüllt wie die homologen Verbindungen $(R_xCa_{4-x}N)Bi_2$ mit $R = La, Ce$ die (8–N)-Regel:

$(PrCa_3N)Bi_2$:

$$Pr^{3+}: 1 \cdot 3 = 3; Ca^{2+}: 3 \cdot 2 = 6; N^{3-}: 1 \cdot -3 = -3; Bi^{3-}: 2 \cdot -3 = -6 \quad \sum = 0.$$

³²Im $(PrCa_3N)Bi_2$ ist Bi^{3-} 9fach von Pr^{3+}/Ca^{2+} koordiniert. Im kubischen Perowskit $(Ca_3N)Bi$ ist Bi^{3-} 12-fach von Ca^{2+} koordiniert.

Tabelle 5.17: Gemittelte interatomare Abstände (*) im Vergleich zu den bekannten Verbindung PrN, (Ca₃N)Bi, (Pr₃N)In und (Pr₃N)Sn [5; 7; 21; 87]. Für die quaternäre Verbindung (PrCa₃N)Bi₂ gibt es keine reinen interatomaren Abstände Pr–N, Ca–N, Pr–Bi, Ca–Bi, jedoch wird dies in dieser Tabelle nicht berücksichtigt (Teilordnung Pr³⁺/Ca²⁺).

Abstand [pm]		Abstand [pm]	
(PrCa ₃ N)Bi ₂			
Pr/Ca(1) – N	264,92(2)*	Pr/Ca(1) – Bi	328,26(2)*
Pr/Ca(2) – N	241,27(5)*	Pr/Ca(2) – Bi	335,90(4)*
PrN		(Pr ₃ N)Sn	
Pr – N	257,85	Pr – N	248,75
(Pr ₃ N)In			
Pr – N	250,48		
(Ca ₃ N)Bi:			
Ca – N	244,42	Ca – Bi	345,66

5.3.4.4 Weitere untersuchte Verbindungen

Mikrokristalline Pulver der Gesamtzusammensetzung³³ ($R_xCa_{4-x}N_y$)Bi₂ mit R = Nd, Eu, Sm, Ho, Dy, Tm und Yb $x = 0,95$ wurden durch direkte Nitridierung intermetallischer Reguli der Gesamtzusammensetzung $R_xCa_{4-x}Bi_2$ unter quasistationärer Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 1173 K und 1353 K synthetisiert (Temperaturprogramme siehe Anhang). Diese Verbindungen konnten nach mehrmaligem Erhitzen mit anschließendem Verreiben/Homogenisieren als Hauptphasen erhalten werden. Das genaue molare Verhältnis R/Ca und die Besetzung der $R_xCa_{6-x}N$ -Oktaeder durch N³⁻ sind für diese Verbindungen ebenso nicht bekannt wie ihre Phasenbreiten. Weiterhin stehen die Verbindungen ($R_xCa_{4-x}N_y$)Bi₂ mit R = Eu, Yb im Mittelpunkt des Interesses aufgrund ihrer möglichen Valenzzustände +2/+3.

5.3.5 Strukturabhängigkeit vom Ionenradius R^{z+}

Die Ausordnung der Seltenerdmetallionen R^{z+} auf den Wyckoff-Lagen 4e und 4c in der Struktur der inversen Ruddlesden-Popper-Phasen ($R_xCa_{4-x}N_y$)Bi₂ beruht auf den Unterschieden der Ionengröße und der Ladung im Vergleich zum Erdalkalimetallion Ca²⁺. Die Strukturverfeinerungen von ($R_xCa_{4-x}N_y$)Bi₂ mit R = La, Ce, Pr belegen die Abhängigkeit von der Ionengröße und der Ladung. In der Verbindung (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ überwiegt der

³³Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Einwaage der Elemente vor dem Zusammenschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen. Der Stickstoffgehalt ist unbekannt.

Einfluss unterschiedlich großer Ionenradien $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ auf die Teilordnung. La^{3+} wird bevorzugt von 5 Bi^{3-} und 1 N^{3-} koordiniert. Dieses Oktaeder weist ein deutlich größeres Volumen auf als das $\text{Bi}_4\text{N}_2\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}$ -Oktaeder. Ce^{3+} und Pr^{3+} unterscheiden sich von Ca^{2+} in den Ionenradien weniger als La^{3+} . Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von $(\text{R}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $R = \text{Ce}, \text{Pr}$ belegen den zunehmenden Einfluss der Ladung R^{z+} auf die Teilordnung R^{z+}/Ca^{2+} . Während in der Verbindung $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ das im Vergleich zu Ca^{2+} 3,2 pm größere Seltenerdmetallion Ce^{3+} die Wyckoff-Lage 4e häufiger besetzt, wird in der Verbindung $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$ das Pr^{3+} -Ion bevorzugt quadratisch planar von Bi^{3-} und linear von N^{3-} koordiniert³⁴. Tendenziell ist für die späten/kleineren Seltenerdmetalle eine bevorzugte Belegung der Wyckoff-Lage 4c mit dem kürzeren interatomaren Abstand zum N^{3-} -Ion zu erwarten.

Weiterhin konnte für die Verbindungen $(\text{R}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ eine Verkürzung der interatomaren Abstände $R/\text{Ca}(1)\text{-Bi}$ und $R/\text{Ca}(2)\text{-Bi}$ mit geringerem Ionenradius I_R der Seltenerdmetalle festgestellt werden, während das Volumen des $\text{R}_x\text{Ca}_{6-x}\text{N}$ -Oktaeders konstant bleibt (im Fall $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$). Ebenso verringert sich der Gitterparameter c der Verbindungen $(\text{R}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) mit geringerem Ionenradius $I_R(R^{3+})$. Eine Verringerung der interatomaren Abstände $R/\text{Ca}(1)\text{-Bi}$, $R/\text{Ca}(2)\text{-Bi}$ und des Gitterparameters c ist mit der Bildung einer dichten Kugelpackung $R/\text{Ca}_4\text{Bi}_2$ verbunden.

Untersuchungen an den Verbindungen $(\text{R}_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ mit $R = \text{La}, \text{Ce}$ zeigen grundsätzlich eine Abweichung von der Idealzusammensetzung³⁵ $(\text{Rca}_3\text{N})\text{Bi}_2$ für die einzelnen aufgeführten quaternären Systeme. Diese Abweichungen können sowohl auf die Oxidationsstufe (im Fall Europium und Ytterbium), den Radius der R -Ionen, als auch die Besetzung der Oktaeder durch das Nitrid-Ion zurückzuführen sein. Diese Vielzahl von Faktoren (Unterschiedliches molares Verhältnis³⁶ R_x/Ca_{4-x} , Besetzungsparameter³⁷ für N^{3-} , Oxidationsstufe der Seltenerdmetallionen und Ionenradius) haben einen Einfluß auf die Zellparameter. Ferner wirken sie sich auf die Anordnung der Atome in der Struktur (partielle Ordnung) aus. Eine direkte Abhängigkeit Zellparameter (Volumen) vs. Ionenradius kann daher nicht bestimmt werden (siehe Abb. 5.19 bis 5.21). Als Beispiel soll die Abhängigkeit vom Besetzungsparameter für N^{3-} gelten. $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$ sollte aufgrund des geringeren Ionenradius von Pr^{3+} im Vergleich zu Ce^{3+} einen geringeren Gitterparameter a als $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ aufweisen. Der Zellparameter a von $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$ ist jedoch größer. Diese Tatsache ist mit

³⁴ Pr^{3+} unterscheidet sich von Ca^{2+} deutlich in der Ladung und nur unwesentlich im Ionenradius ($I_R(\text{Pr}^{3+}) = 101,3 \text{ pm}$; $I_R(\text{Ca}^{2+}) = 100 \text{ pm}$).

³⁵ Die Idealzusammensetzung ergibt sich bei Vollbesetzung der Oktaeder durch das Nitridion aus der (8-N)-Regel: $R^{3+}, 3 \text{ Ca}^{2+}, 2 \text{ Bi}^{3-}, \text{N}^{3-}$.

³⁶ $x < 1$ führt bei $I_R(R) > I_R(\text{Ca})$ zu einer kleineren Elementarzelle, $I_R(R) < I_R(\text{Ca})$ zu einer größeren Elementarzelle.

³⁷ $y < 1$ führt zu einer kleineren Elementarzelle, y wirkt sich im Wesentlichen auf den Gitterparameter a aus.

dem Besetzungsparameter für N³⁻ zu begründen. Während in der Verbindung (Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi₂ ein geringes N³⁻-Defizit existiert, werden die Pr_{1,5}Ca_{4,5}N-Oktaeder voll besetzt. Eine Aufstellung aller Gitterparameter für die einzelnen quaternären Systeme (R_xCa_{4-x}N)Bi₂ befindet sich in Tabelle 5.18.

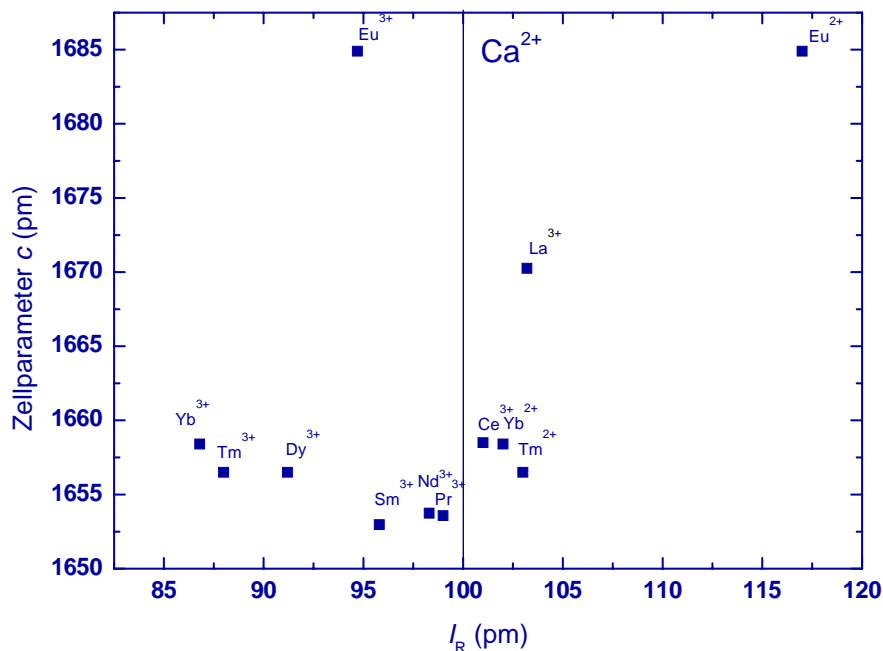


Abbildung 5.19: Darstellung der Abhängigkeit des Gitterparameters c vom Ionenradius I_R der Seltenerdmetallionen in den quaternären Systemen (R_xCa_{4-x}N_y)Bi₂. Blaue Linie: Ionenradius Ca²⁺. Die ermittelten Zellparameter sind mit einem Fehler behaftet, der in der Größenordnung des Symbols ■ liegt. Variablen bleiben die Parameter x und y .

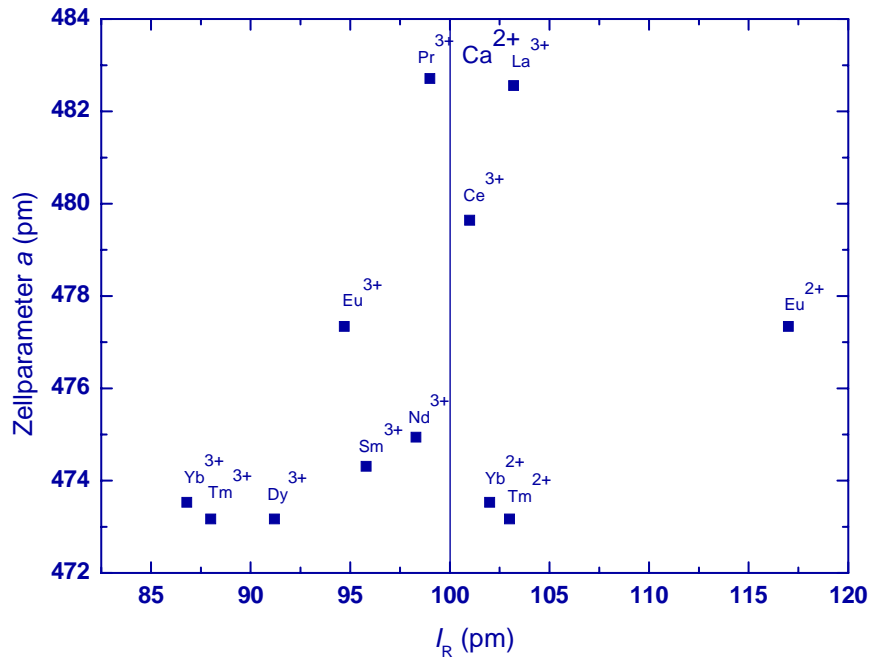


Abbildung 5.20: Darstellung der Abhängigkeit des Gitterparameters a vom Ionenradius I_R der Seltenerdmetallionen in den quaternären Systemen $(R_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$. Blaue Linie: Ionenradius Ca^{2+} . Die ermittelten Zellparameter sind mit einem Fehler behaftet, der in der Größenordnung des Symbols ■ liegt. Variablen bleiben die Parameter x und y .

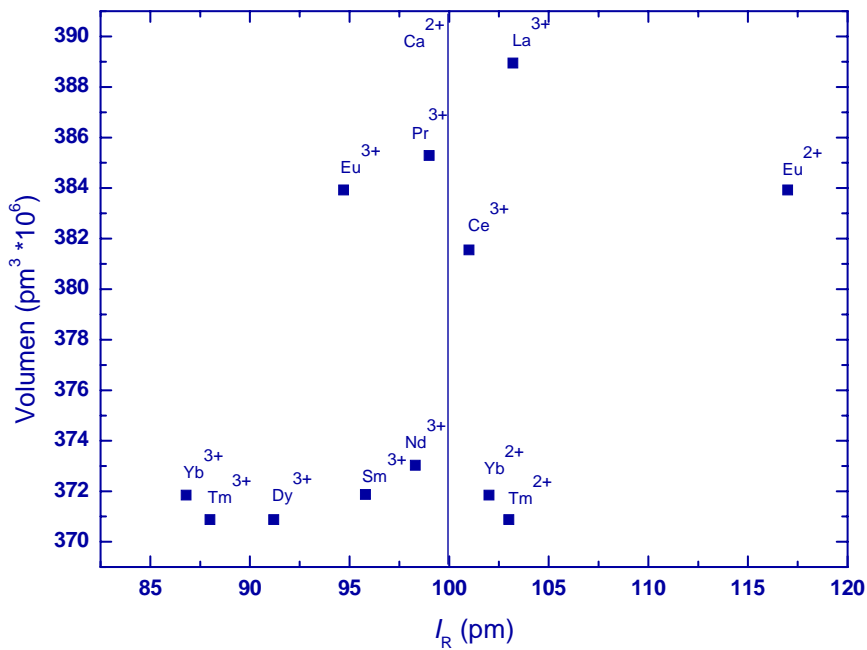


Abbildung 5.21: Darstellung der Abhängigkeit des Volumens vom Ionenradius I_R der Seltenerdmetallionen in den quaternären Systemen $(R_x\text{Ca}_{4-x}\text{N}_y)\text{Bi}_2$. Blaue Linie: Ionenradius Ca^{2+} . Die ermittelten Zellparameter sind mit einem Fehler behaftet, der in der Größenordnung des Symbols ■ liegt. Variablen bleiben die Parameter x und y .

Tabelle 5.18: Ergebnisse der Verfeinerungen aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen: aufgelistet ist das Elementarzellvolumen sowie die Gitterparameter a und c der einzelnen inversen Ruddlesden-Popper-Phasen (R_xCa_{4-x}N_y)Bi₂³⁸. Der Stickstoffgehalt ist für die Verbindungen (R_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit R = Pr, Nd, Eu, Sm, Ho, Dy, Tm und Yb unbekannt.

Zusammensetzung	V (10 ⁶ pm ³)	a (pm)	c (pm)
(La _{0,90} Ca _{3,10} N _{0,95})Bi ₂	389,21(2)	482,92(2)	1669,0(1)
(La _{0,95} Ca _{3,05} N _{0,91})Bi ₂	388,94(2)	482,56(1)	1670,26(9)
(La _{1,00} Ca _{3,00} N)Bi ₂	385,82(8)	480,65(7)	1670,1(3)
(Ce _{0,73} Ca _{3,27} N _{0,95})Bi ₂	383,2(3)	480,0(1)	1663,2(7)
(Ce _{0,77} Ca _{3,23} N _y)Bi ₂	384,05(7)	480,77(7)	1661,5(2)
(Pr _{1,00} Ca _{3,00} N _y)Bi ₂	385,29(4)	482,71(3)	1653,6(2)
(Nd _{0,95} Ca _{3,05} N _y)Bi ₂	373,03(4)	474,94(5)	1653,7(2)
(Eu _{0,95} Ca _{3,05} N _y)Bi ₂	383,92(7)	477,34(7)	1684,9(5)
(Sm _{0,95} Ca _{3,05} N _y)Bi ₂	371,87(3)	474,31(3)	1653,0(2)
(Ho _{0,95} Ca _{3,05} N _y)Bi ₂	369,9(1)	472,62(6)	1656,2(2)
(Dy _{0,95} Ca _{3,05} N _y)Bi ₂	372,0(4)	473,4(2)	1660(1)
(Tm _{0,95} Ca _{3,05} N _y)Bi ₂	372,93(6)	474,06(9)	1659,5(5)
(Yb _{0,95} Ca _{3,05} N _y)Bi ₂	371,85(9)	473,5(1)	1658,4(4)

Als bemerkenswert können die Zellparameter der Verbindung (Eu_{0,95}Ca_{3,05}N_y)Bi₂ bezeichnet werden. Diese können als ein Hinweis auf gemischtvalentes Europium verstanden werden. Eine Verbindung (Eu_{0,95}Ca_{3,05}N_y)Bi₂ mit Eu²⁺ sollte nach den Ionenradien von Shannon/Prewitt einen größeren Gitterparameter a , mit Eu³⁺ einen kleineren Gitterparameter c als z.B. die Verbindung (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ haben. Für eine genauere Untersuchung der Valenzzustände der Seltenerdmetallionen und deren kristallographische Anordnung in der Struktur der Ruddlesden-Popper-Phasen insbesondere Europium und Ytterbium werden jedoch einphasige Pulver für eine Rietveld-Verfeinerung der Struktur benötigt und zur Bestimmung der Valenzzustände müssen magnetische Suszeptibilitäts- und XAS-Messungen herangezogen werden.

³⁸Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Einwaage der Elemente vor dem Zusammenschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen. Diese wurde nicht mittels Elementaranalysen bestimmt.

5.3.6 Bestimmung physikalischer Eigenschaften

5.3.6.1 Magnetische Suszeptibilitäten der Verbindungen (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂, (Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi₂ und (PrCa₃N)Bi₂

Die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen (R_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ mit R = La, Ce, Pr werden im Wesentlichen durch die magnetischen Momente der Seltenerdmetalle beeinflusst. Messungen der magnetischen Suszeptibilität zwischen 1000 Oe und 40 kOe, sowie 2 K und 300 K belegen diamagnetisches Verhalten (oberhalb 50 K nahezu temperaturunabhängig) für die Verbindung (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ (siehe Abbildung 5.21: magnetische Suszeptibilität vs. Temperatur; Abbildung 5.22: reziproke Wert der magnetischen Suszeptibilität vs. Temperatur). Weiterhin zeigen die Messungen eine Feldabhängigkeit, die mit höheren Feldern geringer wird und mit ferromagnetischen Verunreinigungen zu erklären sind. Aus einem Fit im Temperaturbereich von 60 K < T < 300 K ergibt sich ein $\chi_0 - \chi_{\text{dia}}$ von $-6,8 * 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$ (diamagnetische Inkremente: $\chi_{\text{dia}}(\text{La}^{3+}) = -25 * 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$, $\chi_{\text{dia}}(\text{Ca}^{2+}) = -10 * 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$, $\chi_{\text{dia}}(\text{Bi}^{3+}) = -25 * 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$, $\chi_{\text{dia}}(\text{N}^{3-}) = -13 * 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$) [89; 90]. In Tabelle 5.19 sind die χ_0 -Werte sowie die $\chi_0 - \chi_{\text{dia}}$ -Werte für die einzelnen Messungen bei verschiedenen magnetischen Feldern aufgelistet. Für die Verbindung (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ wurde ein magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 0,04 \mu_{\text{B}}$ (Weiss'sche Konstante $\Theta = -6,45 \text{ K}$) bestimmt. Dieses magnetische Moment ist auf eine geringe Menge paramagnetischer Verunreinigung zurückzuführen.

Tab. 5.19: Ermittelte χ_0 -Werte ($\chi_0 - \chi_{\text{dia}}$)-Werte für die Verbindung (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂.

Feldstärke [Oe]	χ_0 [emu mol ⁻¹]	χ_{dia} [emu mol ⁻¹]	$\chi_0 - \chi_{\text{dia}}$ [emu mol ⁻¹]
1000	$-537,9 * 10^{-6}$	$-116,6 * 10^{-6}$	$-421,3 * 10^{-6}$
10000	$-123,4 * 10^{-6}$		$-6,8 * 10^{-6}$

Messungen der magnetischen Suszeptibilität an der Phase (Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi₂ auf paramagnetisches Verhalten (oberhalb 50 K nahezu temperaturunabhängig) hin. In den Abbildungen 5.23 und 5.24 sind die magnetische Suszeptibilität (Messung bei 1 und 3 Tesla) gegen die Temperatur aufgetragen, sowie der reziproke Wert der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur. Aus einer dem Curie-Gesetz $\chi(T) = C/T + \chi_0$ (modifiziert) angepassten Geraden (im Bereich 20 K < T < 200 K) konnte ein effektives magnetisches

Moment $\mu_{\text{eff}}/\text{Ce-Atom} = 2,59 \mu_{\text{B}}$ bestimmt werden (Literaturwerte für Ce^{3+} [89]: 2,3–2,5 μ_{B}). Der Kurvenverlauf von $\mu_{\text{eff}}(T)$ ist mit dem $^2F_{5/2}$ Grundzustand von $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ vereinbar. Dieses Ergebnis bestätigt die Schlussfolgerung aus der komplementären Messmethode Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Bestimmung des Valenzzustande +3 für Cerium. Es existiert kein Hinweis auf die Anwesenheit von $4f^0$ Zuständen für dieses Seltenerdmetall in dieser Verbindung.

Im Fall der Verbindung $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$ liegt ebenfalls paramagnetisches Verhalten (oberhalb 50 K nahezu temperaturunabhängig) vor (siehe Abb. 5.25 und 5.26). Wie im Fall der Verbindung $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$ zeigen die Messungen der magnetischen Suszeptibilität eine Feldabhängigkeit, die mit höheren Feldern geringer wird und mit ferromagnetischen Verunreinigungen zu erklären sind. Auch dieser Phase liegt für das magnetische Verhalten ein modifiziertes Curie-Gesetz $\chi(T) = C/T + \chi_0$ zugrunde. Das aus dem Datensatz der Messung bestimmte effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}}/\text{Pr-Atom} = 3,78 \mu_{\text{B}}$ (für einen Temperaturbereich: 75 K < T < 300 K; Literaturwerte für Pr^{3+} [89]: 3,4–3,6 μ_{B}) weist ausschließlich auf Pr^{3+} ($4f^2$) im 3H_4 Grundzustand hin.

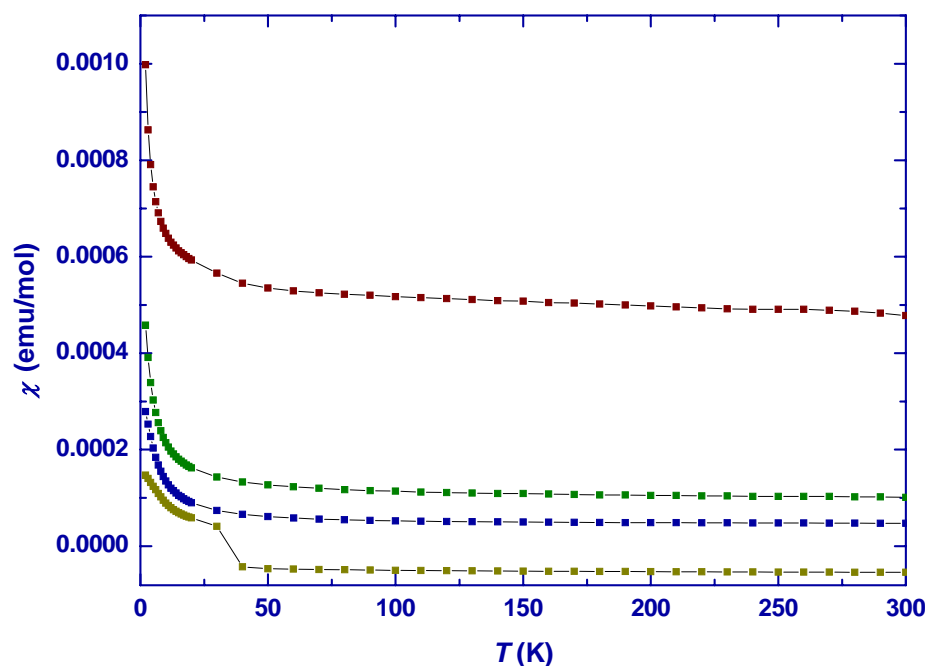


Abbildung 5.21: Magnetische Suszeptibilität von $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$ bei einem magnetischen Feld von 1000 Oe rot, 10 kOe grün, 20 kOe blau, 40 kOe gelb. Aufgetragen ist die magnetische Suszeptibilität χ gegen die Temperatur T . Die Messung bei 40 kOe zeigt bei ca. 40 K den Nulldurchgang.

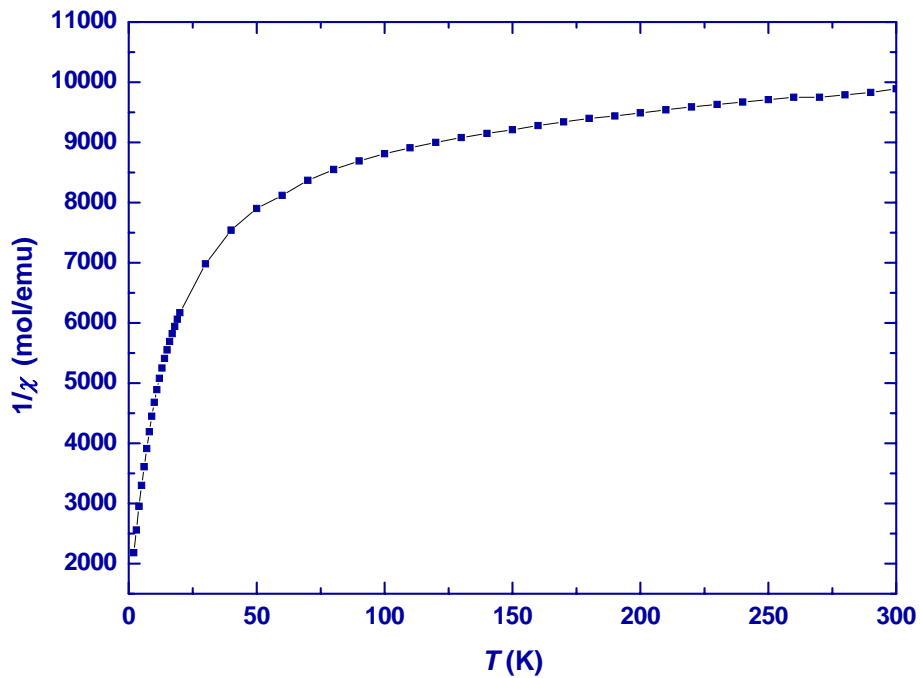


Abbildung 5.22: Magnetische Suszeptibilität von $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$ bei einem magnetischen Feld von 10 kOe. Aufgetragen ist der reziproke Wert der magnetischen Suszeptibilität χ gegen die Temperatur T .

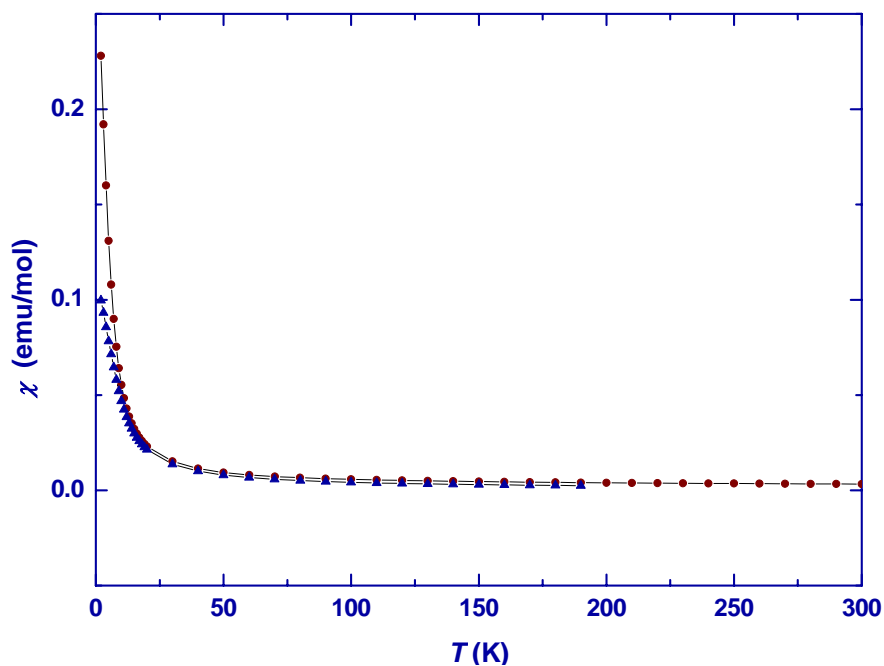


Abbildung 5.23: Magnetische Suszeptibilität von $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ bei unterschiedlichen magnetischen Feldern (10 kOe rot; 30 kOe blau). Aufgetragen ist die magnetische Suszeptibilität χ gegen die Temperatur T .

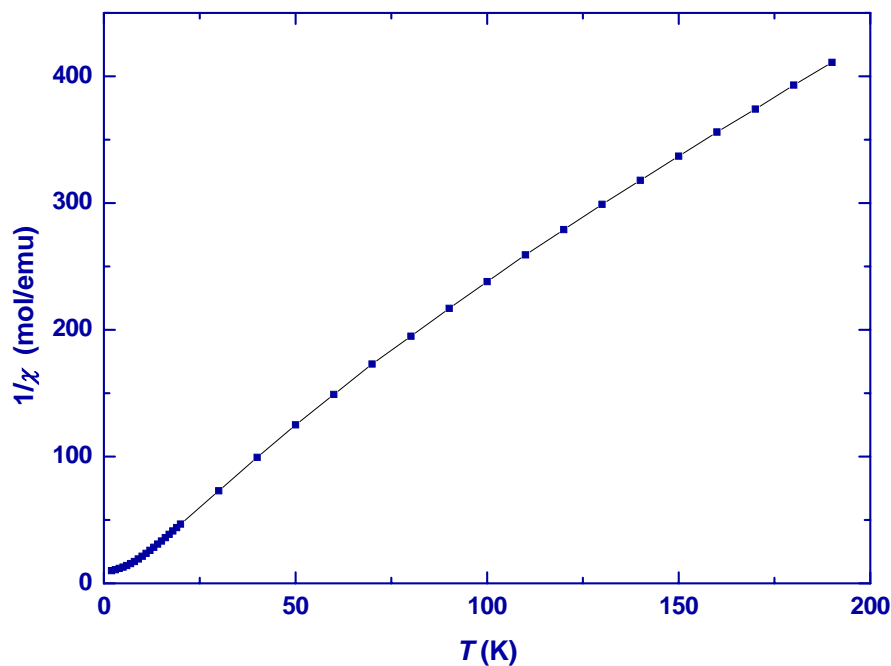


Abbildung 5.24: Magnetische Suszeptibilität von $(\text{Ce}_{0.73}\text{Ca}_{3.27}\text{N}_{0.95})\text{Bi}_2$ bei einem magnetischen Feld von 30 kOe. Aufgetragen ist der reziproke Wert der magnetischen Suszeptibilität χ gegen die Temperatur T .

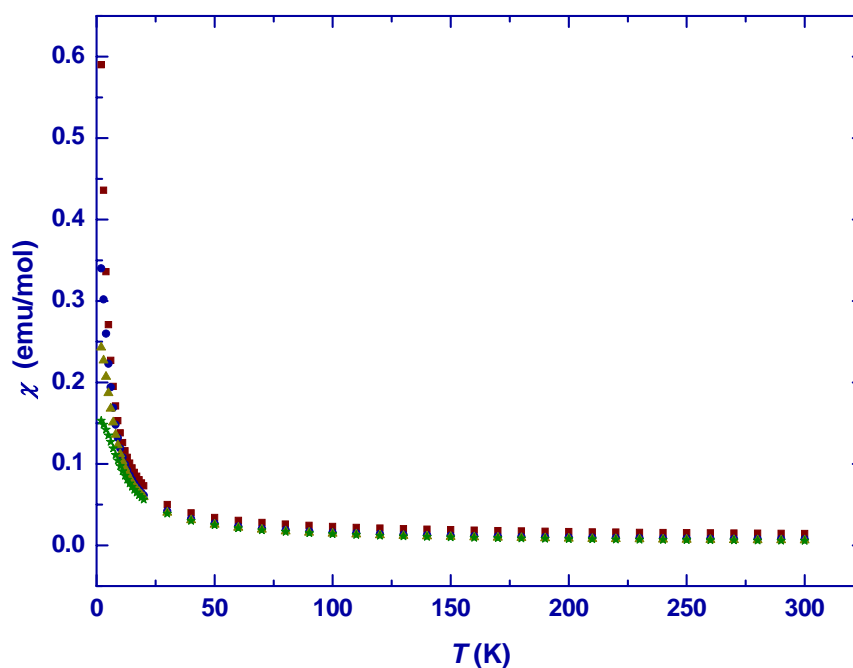


Abbildung 5.25: Magnetische Suszeptibilität von $(\text{PrCaN})\text{Bi}_2$ bei unterschiedlichen magnetischen Feldern (1000 Oe rot; 10 kOe blau, 20 kOe gelb, 40 kOe grün). Aufgetragen ist die magnetische Suszeptibilität χ gegen die Temperatur T .

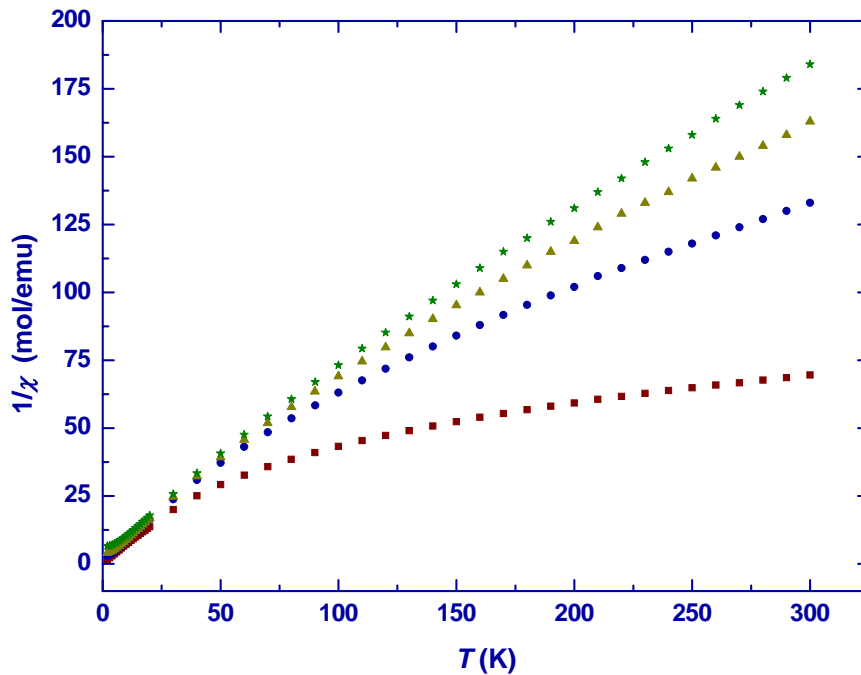


Abbildung 5.26: Magnetische Suszeptibilität von $(\text{PrCaN})\text{Bi}_2$ bei unterschiedlichen magnetischen Feldern (1000 Oe rot; 10 kOe blau, 20 kOe gelb, 40 kOe grün). Aufgetragen ist der reziproke Wert der magnetischen Suszeptibilität χ gegen die Temperatur T .

5.3.6.2 Elektrischer Widerstand der Verbindungen $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$, $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ und $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$

An röntgenographisch einphasigen Proben der Verbindungen $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$ und $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$ wurden Widerstandsmessungen durchgeführt. Die gepressten mikrokristallinen Pulver³⁹ wurden nach der van-der-Pauw-Methode gemessen und weisen auf das elektrische Verhalten dotierter Halbleiter hin. Verunreinigungen entlang der Korngrenzen bewirken das Auffüllen der Energieniveaus zwischen Valenzband und Leitungsband für die Verbindungen $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$ und $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$ (siehe Kapitel 2.1.10). In den Abbildungen 5.27 und 5.28 sind die elektrischen Widerstände von $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$, $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$ und $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ gegen die Temperatur aufgetragen.

³⁹ Mikrokristalline Pulver haben den Nachteil eines hohen Anteils von Defekten und oberflächlichen Verunreinigungen. Ferner kann die Verbindung nicht in Abhängigkeit von der Raumrichtung (entlang Gitterparameter a oder c) gemessen werden.

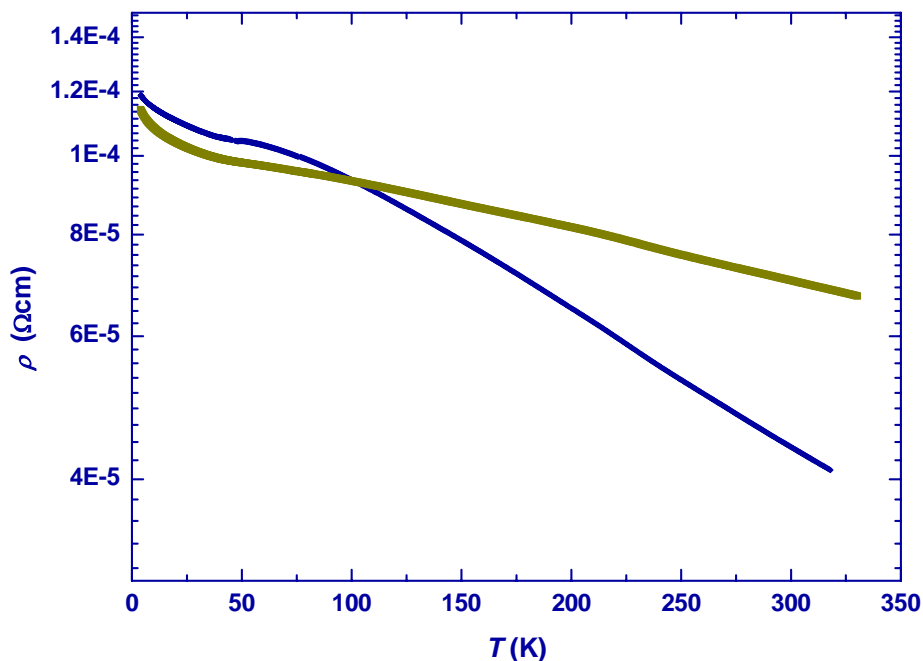


Abbildung 5.27: Der elektrische Widerstand von $(La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi_2$ (blau) und $(PrCa_3N)Bi_2$ (gelb) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Messungen des elektrischen Widerstandes an $(Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi_2$ zeigt im Vergleich zu $(La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi_2$ und $(PrCa_3N)Bi_2$ einen um Größenordnungen größeren elektrischen Widerstand. Sowohl der Kurvenverlauf als auch die Dimension des elektrischen Widerstandes von $(Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi_2$ geben das Verhalten eines typischen Halbleiters wieder. Inverse Ruddlesden-Popper-Phasen der Zusammensetzung $(La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi_2$, $(Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi_2$ und $(PrCa_3N)Bi_2$ können als ionische Verbindungen betrachtet werden, die der $(8-N)$ -Regel folgen (abgeschlossene Valenzschale).

Dies geht sowohl aus den Rietveld-Verfeinerungen der Röntgen- und Neutronenbeugungsdatensätzen als auch den Messungen der magnetischen Suszeptibilität und XAS-Messungen hervor. Diese in sich schlüssigen Ergebnisse werden durch das für die Verbindungen $(R_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ experimentell bestimmte und für Zintl-Verbindungen typische elektrische Verhalten von Halbleitern abgerundet.

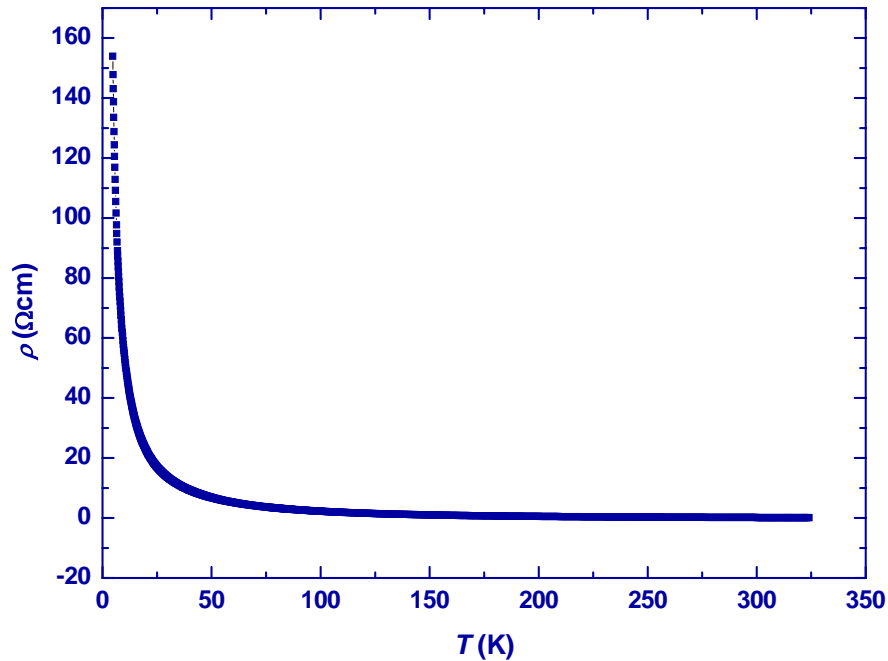


Abbildung 5.28: Der elektrische Widerstand von $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Eine Bestimmung der Bandlücken aus den Widerstandsmessungen für diese Verbindungen ist nicht möglich. Für eine Ermittlung der Aktivierungsenergie über die Arrhenius-Gleichung:

$$\frac{1}{\rho} = A \cdot \exp\left[\frac{-E}{RT}\right]$$

muss in einem Diagramm $\ln \rho$ gegen $1/T$ der Anstieg einer Geraden als notwendige Bedingung erfüllt sein (siehe Abb. 5.29 und 5.30). Diese Bedingung erfüllt jedoch nur ein Halbleiter ohne Störstellen. Weiterhin ist der Arrhenius-Faktor A unbekannt.

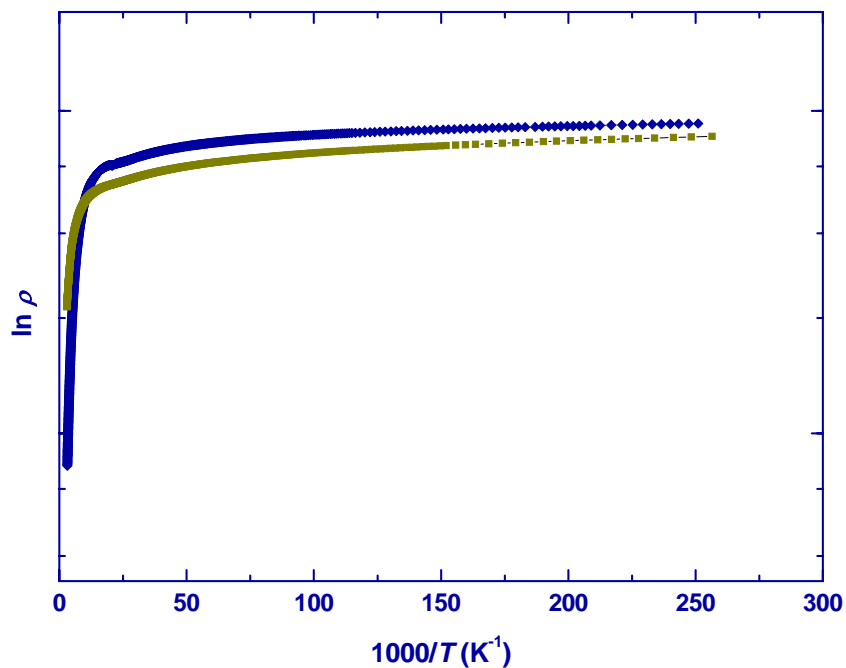


Abbildung 5.29: Vergleich der elektrischen Widerstände von $(\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_{0,91})\text{Bi}_2$ (blau) und $(\text{PrCa}_3\text{N})\text{Bi}_2$ (gelb), aufgetragen ist der Widerstand $\ln \rho$ gegen $1000/T$.

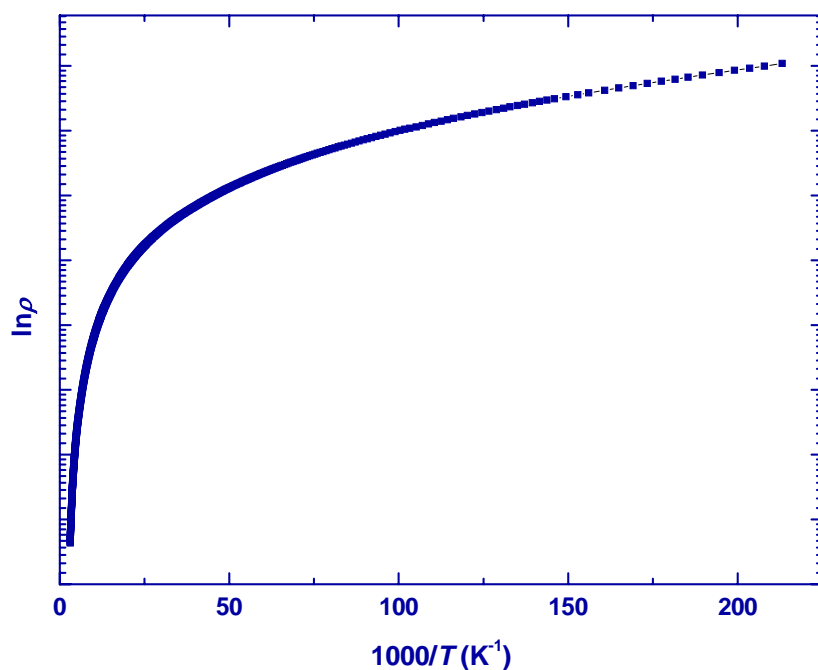


Abbildung 5.30: Darstellung des elektrischen Widerstands von $(\text{Ce}_{0,73}\text{Ca}_{3,27}\text{N}_{0,95})\text{Bi}_2$, aufgetragen ist der Widerstand $\ln \rho$ gegen $1000/T$.

Der Kurvenverlauf wie in Abb. 5.29 und 5.30 dargestellt ist charakteristisch für einen Störstellenhalbleiter (n - oder p -Halbleitung). Für n - und p -Halbleiter gilt eine Überlagerung von Eigen- und Störhalbleitung:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_e} \cdot e^{-\Delta\varepsilon_e/2kT} + \frac{1}{\rho_s} \cdot e^{-\Delta\varepsilon_s/2kT}$$

Index *e* ... Eigenhalbleitung

Index *s* ... Störstellenhalbleitung

Infolge des geringeren Energiebeitrags $\Delta\varepsilon_s$ (Störstellenhalbleitung) im Vergleich zu $\Delta\varepsilon_e$ (Eigenhalbleitung) dominiert die Störstellenhalbleitung bei tiefen Temperaturen. Die in geringer Konzentration vorliegenden Donatoren oder Acceptoren im Halbleiter sind bei höherer Temperatur voll angeregt. Daher kann bei steigender Temperatur ((PrCaN)Bi₂ und (La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi₂ ab ca. 20000 K⁻¹, (Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi₂ ab ca. 40000 K⁻¹) die Störstellenhalbleitung nicht weiter zunehmen (die Ladungsträgerkonzentration ist dann temperaturunabhängig) und die Eigenhalbleitung kommt bei höheren Temperaturen zum tragen [91].

5.4 Zusammenfassung

Es konnten erstmalig Nitride $(R_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ mit $R = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Ho, Dy, Tm$ und Yb synthetisiert werden. Diese kristallisieren in der Struktur der inversen Ruddlesden-Popper-Phasen $(A_{3n+1}N_n)B_{n+1}$ mit $n = 1$. Verbindungen der Zusammensetzung $(La_{0,90}Ca_{3,10}N_{0,95})Bi_2$, $(La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi_2$, $(Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi_2$ und $(PrCa_3N)Bi_2$ konnten in Form röntgenographisch einphasiger grauer Pulver dargestellt und deren Struktur mittels Rietveld-Methode verfeinert werden. Diese inversen Ruddlesden-Popper-Phasen kristallisieren im Raumgruppentyp $I4/mmm$ (Nr. 139; Strukturtyp K_2NiF_4). Die Strukturen weisen eine Teilordnung R^{3+}/Ca^{2+} auf, die durch die unterschiedlichen Ionenradien $I_R(R^{3+})$ und $I_R(Ca^{2+})$ und Ladungen verursacht wird. Für die quaternären Systeme $(La_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ und $(Ce_xCa_{4-x}N_y)Bi_2$ wurden experimentell eine geringe Phasenbreite und ein Stickstoffdefizit durch Rietveld-Verfeinerung und N/O-Elementaranalysen festgestellt. Für $(PrCa_3N)Bi_2$ konnte eine Vollbesetzung der $Pr_{1,5}Ca_{4,5}N$ -Oktaeder durch das N^{3-} -Anion bestimmt werden. Diese Verbindung weist keine Phasenbreite auf. Röntgenabsorptionsspektroskopie und Messungen der magnetischen Suszeptibilität an $(Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi_2$ belegen für diese Verbindung den Valenzzustand +3 für Ce ($4f^1$). Während durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität für die Verbindung $(La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi_2$ diamagnetisches Verhalten bestimmt wurde, zeigen $(Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi_2$ und $(PrCa_3N)Bi_2$ einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (oberhalb 50 K). Weiterhin sind für die Verbindungen $(La_{0,95}Ca_{3,05}N_{0,91})Bi_2$, $(Ce_{0,73}Ca_{3,27}N_{0,95})Bi_2$ und $(PrCa_3N)Bi_2$ das Verhalten von dotierten Halbleitern bestimmt wurden.

Literatur

- [1] F. Gäbler, R. Niewa
Stacking design of inverse Perovskites: The systems $(\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{N})E$, $E = \text{Sb}, \text{Bi}$
Inorg. Chem., **2007**, *46*, 859.
- [2] F. Gäbler, M. Kirchner, W. Schnelle, U. Schwarz, M. Schmitt, H. Rosner, R. Niewa
 $(\text{Sr}_3\text{N})E$ and $(\text{Ba}_3\text{N})E$ ($E = \text{Sb}, \text{Bi}$): Synthesis, Crystal Structures, and Physical Properties
Z. Anorg. Allg. Chem., **2004**, *630*, 2292.
- [3] F. Gäbler
Die quaternären Systeme Ba – Sr – E – N(O) mit $E = \text{Bi}, \text{Sb}$: Zur Strukturvielfalt von inversen Perowskit-Varianten
Diplomarbeit, **2005** (TU-Dresden).
- [4] F. Gäbler, Y. Prots und R. Niewa
First Observation of an Inverse Ruddlesden-Popper Series: $(A_{3n+1}\text{ON}_{n-1})\text{Bi}_{n+1}$ with $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ and $n = 1, 3$
Z. Anorg. Allg. Chem., **2007**, *633*, 93.
- [5] M. Kirchner, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Niewa
Preparation, crystal structure and physical properties of ternary compounds $(R_3\text{N})\text{In}$, $R = \text{rare-earth metal}$
Solid State Sci., **2003**, *5*, 1247.
- [6] M. Kirchner
Hauptgruppenmetall-Stickstoff-Verbindungen der Seltenen Erden $R_3\text{MN}$
Diplomarbeit, Jena **2001**.
- [7] M. Kirchner, W. Schnelle, R. Niewa
Inverse Perovskites $(RE_3\text{N})\text{Sn}$ with $RE = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$: Preparation, Crystal Structure and Physical Properties
Z. Naturforsch., **2006**, *61b*, 813.
- [8] F. Gäbler, M. Kirchner, W. Schnelle, M. Schmitt, H. Rosner und R. Niewa
 $(\text{Sr}_3\text{N}_x)E$ and $(\text{Ba}_3\text{N}_x)E$ ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$): Preparation, Crystal Structures, Physical Properties and Electronic Structures
Z. Anorg. Allg. Chem., **2005**, *631*, 397.

- [9] A. J. C. Wilson, E. Prince
International Tables for Crystallography Volume C, Second Edition
International Union of Crystallography 2006
- [10] A. Hardy
Structures cristallines de deux varietes allotropiques de manganite de baryum.
Nouvelle structure ABO₃
Acta Crystallogr., **1962**, *15*, 179.
- [11] T. Negas und R. S. Roth
Phase Equilibria and Structural Relations in the System BaMnO_{3-x}
J. Solid State Chem., **1971**, *3*, 323.
- [12] A. N. Christensen und G. Ollivier
Hydrothermal and High-Pressure Preparation of some BaMnO₃ Modifications and
Low-Temperature Magnetic Properties of BaMnO₃ (2H)
J. Solid State Chem., **1972**, *4*, 131.
- [13] Ph. Boullay, M. Hervieu, Ph. Labbé and B. Raveau
Single Crystal and HREM Study of the “Bi–Sr” stabilized BaMnO₃ 9R Polytype
Mat. Res. Bull. **1997**, *1*, 35.
- [14] E. J. Cussen und P. D. Battle
Crystal and Magnetic Structures of 2H BaMnO₃
Chem. Mater. **2000**, *12*, 831.
- [15] S. Hong und A. W. Sleight
Crystal Structure of 4H BaRuO₃: High Pressure Phase Prepared at Ambient Pressure
J. Solid State Chem., **1997**, *128*, 251.
- [16] P. C. Donohue, L. Katz und R. Ward
The Crystal Structure of Barium Ruthenium Oxide and Related Compounds
Inorg. Chem., **1965**, *4*, 306.
- [17] H. P. Rooksby
Compounds of the Structural Type of Calcium Titanate
Nature, **1945**, *155*, 484.
- [18] R. D. Burbank und H. T. Evans Jr.
The Crystal Structure of Hexagonal Barium Titanate
Acta Crystallogr., **1948**, *1*, 330.

- [19] J. J. Lander
The Crystal Structures of NiO·3BaO, NiO·BaO, BaNiO₃ and Intermediate Phases with Composition near Ba₂Ni₂O₅; with a note on NiO
Acta Crystallogr., **1951**, 4, 148.
- [20] Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimida und M. Koizumi
The Crystal Structure of BaNiO₃
Acta Crystallogr., **1976**, B32, 2464.
- [21] M. Y. Chern, D. A. Vennos und F. J. Disalvo
Synthesis, Structure, and Properties of Anti-perovskite Nitrides Ca₃MN, M = P, As, Sb, Bi, Ge, Sn and Pb
J. Solid State Chem., **1992**, 96, 415.
- [22] R. Niewa, W. Schnelle, F. R. Wagner
Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of (Ca₃N)Tl
Z. Anorg. Allg. Chem., **2001**, 627, 365.
- [23] M. Y. Chern und F. J. Disalvo
The Structural Distortion of the Anti-perovskite Nitride Ca₃AsN
J. Solid State Chem., **1992**, 96, 426.
- [24] E. O. Chi, W. S. Kim, N. H. Hur, D. Jung
New Mg-based antiperovskites PnNMg₃ (Pn = As, Sb)
Solid State Commun., **2002**, 121, 309.
- [25] M. Kirchner, F. Gäbler, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Niewa,
(La₃Z_x)Al and (Ce₃Z_x)Al with Z = C, N, O: Preparation, Physical Properties and Chemical Bonding of Metal-rich Perovskites
Z. Kristallogr., **2006**, 221, 543.
- [26] H. Haschke, H. Nowotny, F. Benesovsky
Neodym-Perowskitcarbide und -nitride
Monatsh. Chem., **1967**, 98, 2157.
- [27] J. C. Schuster
Über die Verbreitung ternärer Komplexnitride mit Perowskitstruktur in SE-Al-N-Systemen (SE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)
J. Less-Common Met., **1985**, 105, 327.

- [28] J.-T. Zhao, Z.-C. Dong, J. T. Vaughey, J. E. Ostenson, J. D. Corbett
Synthesis, structures and properties of cubic $R_3\text{In}$ and $R_3\text{InZ}$ phases ($R = \text{Y, La}$;
 $Z = \text{B, C, N, O}$): The effect of interstitial Z on the superconductivity of La_3In
J. Alloys Compd., **1995**, 230, 1.
- [29] M. Kirchner, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Kniep, R. Niewa
(A_{19}N_7)[In_4]₂ ($A = \text{Ca, Sr}$) and (Ca_4N)[In_2]: Synthesis, Crystal Structures, Physical
Properties, and Chemical Bonding
Z. Anorg. Allg. Chem., **2005**, 631, 1477.
- [30] R. Niewa, Z. Hu, C. Grazioli, U. Rößler, M. S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, H
Giefers, G. Wortmann, F. M. F. de Groot, F. J. DiSalvo
XAS spectra of $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ at the Ce- $M_{4,5}$, Ce- L_3 , Mn- $L_{2,3}$ and N-K threshold
J. Alloys Compd., **2002**, 346, 129.
- [31] A. Kotani, H. Mizuta, T. Jo, J. C. Parlebas
Theory of core photoemission spectra in CeO_2
Solid State Commun., **1985**, 53, 805.
- [32] Juan Rodríguez-Carvajal
BasIreps
(LLB 2004)
- [33] R. D. Shannon and C. T. Prewitt
Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides
Acta Crystallogr., **1969**, B25, 925.
- [34] R. Niewa
Contributions to Metal-rich Ternary Nitrides and Nitridometalates – Synthesis,
Crystal Structures, Chemical and Physical Properties, Chemical Bonding
Habilitationsschrift, **2005**, Dresden.
- [35] H. Lueken
Magnetochemie
B. G. Teubner **1999** (Leipzig).
- [36] A. Palenzona, P. Manfrinetti, M. L. Fornasini
The Phase diagram of the Eu-Sn system
J. Alloys Compd., **1998**, 280, 211.

- [37] M. Kirchner, W. Schnelle, R. Niewa
Inverse Perovskites (Eu₃O)E with E = Sn, In – Preparation, Crystal Structures and Physical Properties
Z. Anorg. Allg. Chem., **2006**, 632, 559.
- [38] N. N. Greenwood, A. Earnshaw
Chemie der Elemente
VCH, **1990**, Leeds.
- [39] H. Okamoto, V. P. Itkin, C. B. Alcock
Ca-In
Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T. B. Massalski, ASM International Materials Park, Ohio, **1990**, 1, 920.
- [40] G. Bruzzone, A. F. Ruggiero
The equilibrium diagram of the calcium-indium system
J. Less-Common Met., **1964**, 7, 368.
- [41] G. Nuspl, K. Polborn, J. Evers, G. A. Landrum, R. Hoffmann
The four-connected net in the CeCu₂ structure and its ternary derivatives. Its electronic and structural properties
Inorg. Chem., **1996**, 35, 6922.
- [42] M. L. Fornasini
Ca₈In₃, a Structure Related to the BiF₃ Type
Acta Crystallogr., **1987**, C43, 613.
- [43] R. E. Marsh, K. M. Slagle
On the structure of Ca₈In₃
Acta Crystallogr., **1988**, C44, 395.
- [44] M. Wendorff, C. Roehr
Neue Erdalkalimetall-reiche binäre Indide: Ca₂In, Sr₂₈In₁₁ und Sr₅In₃
Z. Naturforsch., **2004**, 59b, 619.
- [45] A. Palenzona, S. Cirafici
Yb-In
Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T. B. Massalski, ASM International Materials Park, Ohio, **1990**, 3, 2316.
- [46] I. R. Harris, G. V. Raynor
Rare earth intermediates phases. I. Phases formed with tin and indium
J. Less-Common Met., **1965**, 9, 7.

- [47] A. Iandelli
MX₂-Verbindungen der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit Indium und Thallium
Z. Anorg. Allg. Chem., **1964**, 330, 221.
- [48] K. A. Jr. Gschneidner, C. L. Nipper, O. D. McMasters
The Ytterbium-Indium System
J. Less-Common Met., **1971**, 23, 253.
- [49] S. Cirafici and M. L. Fornasini
Crystal Structures of Yb₂Tl, Yb₈Tl₃ and Yb₈In₃
J. Less-Common Met., **1989**, 154, 79.
- [50] H. Okamoto
Eu-In
Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T. B. Massalski, ASM
International Materials Park, Ohio, **1990**, 2, 1654.
- [51] M. L. Fornasini, S. Cirafici
Crystal structures of Eu₃Ga₂, EuGa, Eu₂In, EuIn and EuIn₄
Z. Kristallogr., **1990**, 190, 295.
- [52] H.-J. Deiseroth und D. Toelstede
Na₈Hg₃: ein alkalimetallreiches Amalgam mit isolierten Quecksilberanionen?
Z. Anorg. Allg. Chem., **1990**, 587, 103–109.
- [53] R. E. Marsh
The Centrosymmetric-Noncentrosymmetric Ambiguity: Some More Examples
Acta Crystallogr., **1992**, A50, 450–455.
- [54] K.-J. Range und H. Büchler
Hochdrucksynthese und Kristallstruktur von Al₃Au₈
J. Less-Common Met., **1989**, 154, 251–260.
- [55] O. N. Il'nitskaya, L. G. Aksel'rud, S. I. Mikhaleiko and Yu. B. Kuz'ma
Crystal-Structure of Alpha-Ni₈P₃
Sov. Phys. Crystallogr., **1987**, 20, 26
- [56] U. Müller
Anorganische Strukturchemie, 4. Auflage
B.G. Teubner, **2004**.
- [57] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge und S.-W. Cheong
Structures of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate
J. Phys. Chem., **1993**, 97, 2368.

- [58] D. Balz
Über die Struktur des K_2NiF_4
Naturwissenschaften, **1953**, *40*, 241.
- [59] S. N. Ruddlesden und P. Popper
The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure
Acta Crystallogr., **1958**, *11*, 54.
- [60] D. Babel und E. Herdtweck
Abstands- und Koordinations-Verhältnisse in den Schichtstrukturen der ternären
Fluoride K_2MF_4 und $K_3M_2F_7$ ($M(II) = Mg, Mn, Co - Zn$)
Z. Anorg. Allg. Chem., **1982**, *487*, 75.
- [61] J. F. Mitchell, J. E. Millburn, M. Medarde, S. Short, J. D. Jorgensen und M. T.
Fernández-Díaz
 $Sr_3Mn_2O_7$: Mn^{4+} Parent Compound of the $n = 2$ Layered CMR Manganites
J. Solid State Chem., **1998**, *141*, 599.
- [62] J.-C. Bouloux, J.-L. Soubeyroux, G. Le Flem und P. Hagenmuller
Bidimensional Magnetic Properties of β - Sr_2MnO_4
J. Solid State Chem., **1981**, *38*, 34.
- [63] E. Lucchini, D. Minichelli und G. Slocari
The Crystal Structure of α - $Sr_3Fe_2O_{7-x}$
Acta Crystallogr. B, **1973**, *29*, 2356.
- [64] S. E. Dann, M. T. Weller und D. B. Currie
Structure and Oxygen Stoichiometry in $Sr_3Fe_2O_{7-y}$, $0 \leq y \leq 1$
J. Solid State Chem., **1992**, *97*, 179.
- [65] H. J. Rossell, P. Goodman, S. Bulcock, R. H. March, S. J. Kennedy, T. J. White, F. J.
Lincoln und K. S. Murray
Structural and Solid-State Examination of $Ca_4Mn_3O_{10}$ and $Sr_4Mn_3O_{10}$
Aust. J. Chem., **1996**, *49*, 205.
- [66] M. M. Elcombe, E. H. Kisi, K. D. Hawkins, T. J. White, P. Goodman und
S. Matheson
Structure Determinations for $Ca_3Ti_2O_7$, $Ca_4Ti_3O_{10}$, $Ca_{3,6}Sr_{0,4}Ti_3O_{10}$ and a Refinement
of $Sr_3Ti_2O_7$
Acta Crystallogr. B, **1991**, *47*, 305.

- [67] N. Floros, M. Hervieu, G. van Tendeloo, C. Michel, A. Maignan, B. Raveau
The layered manganate $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_3\text{O}_{10}$: synthesis, structural and magnetic properties
Solid State Sci., **2000**, 2, 1.
- [68] K. Tezuka, M. Inamura, Y. Hinatsu, Y. Shimojo und Y. Morii
Crystal Structures and Magnetic Properties of $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$
J. Solid State Chem., **1999**, 145, 705.
- [69] S. N. Ruddlesden und P. Popper
New compounds of the K_2NiF_4 type
Acta Crystallogr., **1957**, 10, 538.
- [70] A. Hütz und G. Nagorsen
Die Kristallstruktur der intermetallischen Phase Ca_2As
Z. Metallkd., **1974**, 65, 618.
- [71] B. Better, A. Hütz und G. Nagorsen
Die Strukturen der intermetallischen Verbindung Sr_2As , Ba_2As , Sr_5As_3 und Ba_5As_3
Z. Metallkd., **1976**, 67, 118.
- [72] M. Martinez-Ripoll, A. Haase, G. Brauer
The crystal structure of Ba_2Bi
Acta Crystallogr., **1974**, B30, 2003.
- [73] B. Eisenmann und K. Deller
Zur Kenntnis der Erdalkaliantimonide und -wismutide Sr_2Bi , Ba_2Sb , Sr_5Bi_3 , Ba_5Sb_3 und Ba_5Bi_3
Z. Naturforsch. B, **1975**, 30, 66.
- [74] M. Martinez-Ripoll, A. Haase und G. Brauer
The Crystal Structure of Sr_2Sb
Acta Crystallogr., **1973**, B29, 1715.
- [75] C. Hamon, R. Marchand, P. L'Haridon und Y. Laurent
Etude Structurale de Ca_2Sb
Acta Crystallogr., **1975**, B31, 427.
- [76] C. Hadenfeldt und H. O. Vollert
Darstellung und Kristallstruktur der Calciumpnictidoxide $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_4\text{As}_2\text{O}$
J. Less-Common Met., **1988**, 144, 143.

- [77] C. Hadenfeldt und H.-U. Terschüren
Darstellung und Kristallstruktur der Strontium- und Bariumpnictidoxide $\text{Sr}_4\text{P}_2\text{O}$, $\text{Sr}_4\text{As}_2\text{O}$, $\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_4\text{As}_2\text{O}$
Z. Anorg. Allg. Chem., **1991**, 597, 69.
- [78] B. Eisenmann, H. Limartha, H. Schäfer und H. A. Graf
Zur Kenntnis von $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$
Z. Naturforsch., **1980**, 35b, 1518.
- [79] C. Röhr und R. George
Crystal structure of barium antimonide oxide, $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$
Z. Kristallogr., **1996**, 211, 478.
- [80] R. H. Cardoso Gil, J. Nuss, Yu. Grin, W. Höhle und H. G. von Schnering
Refinement of the crystal structure of tetracalcium diphosphide oxide, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}$
Z. Kristallogr., **1998**, 213, 14.
- [81] Y. Wang, L. D. Calvert, E. J. Gabe und J. B. Taylor
Europium Arsenic Oxide $\text{Eu}_4\text{As}_2\text{O}$: A Filled La_2Sb Structure and its Relation to the K_2NiF_4 and GeTeU Types
Acta Crystallogr., **1977**, B33, 3122.
- [82] H. Schaal, J. Nuss, W. Höhle, Yu. Grin und H. G. von Schnering
Crystal structure of tetraeuropium diantimonide oxide, $\text{Eu}_4\text{Sb}_2\text{O}$
Z. Kristallogr., **1998**, 213, 15.
- [83] W. Höhle, H. Schaal and H. G. von Schnering
Crystal structure of tetraeuropium dibismuthide oxide, $\text{Eu}_4\text{Bi}_2\text{O}$
Z. Kristallogr., **1998**, 213, 16.
- [84] U. Burkhardt, M. Wied, W. Höhle, Yu. Grin und H. G. von Schnering
Crystal structure of tetraytterbium diarsenide oxide, $\text{Yb}_4\text{As}_2\text{O}$
Z. Kristallogr., **1998**, 213, 13.
- [85] M. P. Smirnov, V. E. Rudnichenko
Equilibrium Diagram of the Bi-Ca System
Russian J. Inorg. Chem., **1963**, 8, 728.
- [86] K. A. Jr. Gschneidner, F. W. Calderwood
La-Bi
Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T. B. Massalski, ASM International Materials Park, Ohio, **1990**, 1, 754.

- [87] A. Iandelli und E. Botti
Sulla struttura cristallina die composti delle terre rare con i metalloidi del V gruppo-
Azoturi di Latanio, Cerio e Prasedimio
Rendi conti, Roma, Accad., **1937**, 25, 638.
- [88] Erhard Hornbogen, Hans Warlimont
Metall – Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen
Springer 5.Auflage, **2007** (Berlin, Heidelberg).
- [89] H. Lueken
Magnetochemie
B. G. Teubner **1999** (Leipzig).
- [90] S. Leoni, R. Niewa, L. Akselrud, Y. Prots, W. Schnelle, T. Göksu, M. Cetinkol, M. Somer und R. Kniep
Novel Barium Beryllates $Ba[Be_2N_2]$ and $Ba_3[Be_5O_8]$: Synteses, Crystal Structures and Bonding Properties
Z. Anorg. Allg. Chem., **2005**, 631, 1818–1824.
- [91] Gerd Wedler
Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Vierte Auflage
Wiley-VCH, **1997**, Weinheim

Verwendete Programmsysteme

- [P1] STOE Win XPOW
Visual X^{Pow} Software Package for STOE Powder Diffraction System, Version 1.2
STOE & Cie GmbH, Darmstadt **2001**.
- [P2] T. Roisnel & J. Rodriguez-Carvajal
Fullprof.2k for Windows 9x (x = 5,8), 2k and NT
Gif-sur-Yvette, Rennes, **2001**.
- [P3] WinGX, Programmpaket zur Einkristallstrukturanalyse aus experimentellen Daten,
Version 1.70.01, **2005**, L. J. Farrugia, Dep. of Chemistry, University Glasgow.
- [P4] SHELX97, Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen,
G. M. Sheldrick, **1997**, Inst. f. Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammanstr. 4, D-37077 Göttingen.
- [P5] WinXAS 3.2 Demo Version
- [P6] Netzsch Gerätebau
Netzsch Proteus-Thermische Analyse- Version 4.3
Selb/Bayern, **2003**.
- [P7] DIAMOND, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Crystal Impact
GbR, Immenburgerstr. 20, Version 3.0d, **2005**, D-53121 Bonn.
- [P8] ICSD – Inorganic Crystal Structure Database, online über
<http://www.fiz-informationsdienste.de/de/DB/icsd/index.html>
- [P9] Pauling File Binaries, Version 1.0a, Datenbank für anorganische Strukturen und
binärer Phasendiagramme , Crystal Impact, **2002**.
- [P10] Microsoft Word XP, **2002**.
- [P11] Origin 7.0, **2002**.
- [P12] Microsoft Excel XP, **2002**.

Verwendete Chemikalien

Calcium (Ca):	Alfa Aesar 99,98 %
Lanthan (La):	Lambrecht 99,9%
Cer (Ce):	Lambrecht 99,9%
Praseodym (Pr):	Lambrecht 99,9%
Neodym (Nd):	Alfa Aesar 99,9%
Samarium (Sm):	Hunan Institute of Rare Earth Materials 99,9%
Europium (Eu):	Hunan Institute of Rare Earth Metal Materials 99,9 % (redestilliert)
Holmium (Ho):	Hunan Institute of Rare Earth Materials 99,9%
Dysprosium (Dy):	Hunan Institute of Rare Earth Materials 99,9%
Thulium (Tm):	Hunan Institute of Rare Earth Materials 99,9%
Ytterbium (Yb):	Hunan Institute of Rare Earth Materials 99,9%
Indium (In):	Chempur 99,999 %
Zinn (Sn):	Chempur 99,999%
Bismut (Bi):	Chempur 99,999%
Stickstoff (N):	Air Liquid (später Westfalen) 99,999%
Argon (Ar):	Air Liquid (später Westfalen) 99,996%

Anhang

A Temperaturprogramme Kapitel 3

Zusammensetzung g	Umsetzung	Aufheizrate [K/min]	T [K]	Temperaturzeit [h]	Abkühlrate [K/min]
(Ce ₃ N)In	1.	1,8	1173	240	2,7
(LaCa ₂ N _y)In	1.	3,2	1323	96	4
	2.	3,2	1273	96	4
	3.	3,2	1353	72	4
(CeCa ₂ N _y)In	1.	3,2	1323	96	4
	2.	3,2	1273	96	4
	3.	3,2	1353	72	4
(PrCa ₂ N _y)In	1.	3,2	1323	96	4
	2.	3,2	1273	96	4
(NdCa ₂ N _y)In	1.	3,2	1323	96	4
	2.	3,2	1273	96	4
(LaCa ₂ N)Sn	1.	0,5	1123	132	0,8
	2.	0,5	1123	96	0,8
(CeCa ₂ N)Sn	1.	3	1213	192	0,4
	2.	2	1323	96	0,4
(PrCa ₂ N)Sn	1.	4	1273	72	4
	2.	3	1323	72	1,5
	3.	3	1323	60	3
(NdCa ₂ N)Sn	1.	3	1233	100	4
	2.	3	1233	100	4
(EuCa ₂ N _{0,74} O _{0,04})Sn	1.	3	1213	192	0,5
	2.	2	1323	96	0,5
(Eu ₃ N _{0,7})Sn	1.	2,3	993	100	0,2
	2.	3	1323	100	0,3
	3.	3	1323	50	2,8
(Eu ₃ N _{0,66})Sn	1.	3	1213	192	0,5
	2.	2	1323	96	4
	3.	2	1323	96	4
	4.	3	1323	96	4

Temperaturprogramme Kapitel 4

Zusammensetzung	T [K]	Temperzeit [h]	Abkühlrate ⁴⁰ [K/min]
Eu _{4,26} In ₃	873	198	100
Eu _{3,55} In ₃	873	198	100
Eu ₃ In ₃	873	198	100
Eu _{2,7} In ₃	873	198	100
Eu ₈ In ₃	873	198	100
Eu _{2,57} In ₃	873	198	100
Eu ₇ In ₃	873	198	100
Eu ₂ In ₃	873	198	100
Ca ₈ In ₃	873	336	600
Ca ₄ Eu ₄ In ₃	873	336	600
Ca ₂ Eu ₆ In ₃	873	336	600
CaEu ₇ In ₃	873	336	600
Eu ₈ In ₃	923	336	650
Eu ₃ In ⁴¹	1073	72	3
	1073	72	3

⁴⁰Durchschnittliche Abkühlrate. Die Proben wurden entsprechend entweder innerhalb von 6 min abgekühlt oder innerhalb 1 min abgeschreckt.

⁴¹Eu₃In wurde unter N₂-Atmosphäre getempert, die Synthese erfolgte in 2 Umsetzungsschritten mit Verreiben des Regulus nach dem ersten Tempern zur Homogenisierung der Probe.

Temperaturprogramme Kapitel 5

Zusammensetzung	Umsetzung	Aufheizrate [K/min]	T [K]	Temperaturzeit [h]	Abkühlrate [K/min]
(La_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ x = 0,85; 0,90; 0,95; 1,00; 1,05; 1,10					
	1.	2,1	1273	72	1,6
	2.	2,1	1273	72	1,6
(Ce_xCa_{4-x}N_y)Bi₂ x = 0,73; 0,77; 0,80; 0,85; 0,90; 0,95					
	1.	3,2	1313	72	1,6
	2.	3,2	1313	72	1,6
	3.	3,2	1313	72	1,6
(Pr_xCa_{4-x}N)Bi₂ x = 0,90; 0,95; 1,00; 1,05; 1,10					
	1.	1,8	1173	48	1,6
	2.	3,3	1273	48	1,6
(Nd_{0,95}Ca_{3,05}N_y)Bi₂					
	1.	2,4	1303	96	1,6
	2.	2,4	1303	72	1,6
	3.	2,5	1333	96	1,6
(Eu_{0,95}Ca_{3,05}N_y)Bi₂					
	1.	1,8	1173	48	1,6
	2.	2,1	1273	48	1,6
	3.	2,6	1353	60	1,6
	4.	2,5	1323	72	1,6
(Sm_{0,95}Ca_{3,05}N_y)Bi₂					
	1.	1,8	1193	168	2,5
	2.	1,8	1193	96	2,5
	3.	1,8	1193	96	2,5
	4.	1,9	1233	96	2,6
(Ho_{0,95}Ca_{3,05}N_y)Bi₂					
	1.	2,1	1273	72	1,6
	2.	2,1	1273	72	1,6
	3.	2,2	1323	72	1,6
	4.	1,6	1353	96	1,6
	5.	1,6	1353	96	1,6
(Dy_{0,95}Ca_{3,05}N_y)Bi₂					
	1.	2	1173	48	1,6
	2.	2	1173	48	1,6
	3.	2,3	1273	72	1,6
	4.	2,3	1273	72	1,6
	5.	2,3	1273	72	1,6
(Tm_{0,95}Ca_{3,05}N_y)Bi₂					
	1.	2	1243	120	0,7
	2.	2	1243	72	1,4
	3.	2	1243	72	1,4
(Yb_{0,95}Ca_{3,05}N_y)Bi₂					
	1.	1,9	1233	120	0,6
	2.	1,9	1233	120	0,6

B Röntgenpulverdiffraktogramme

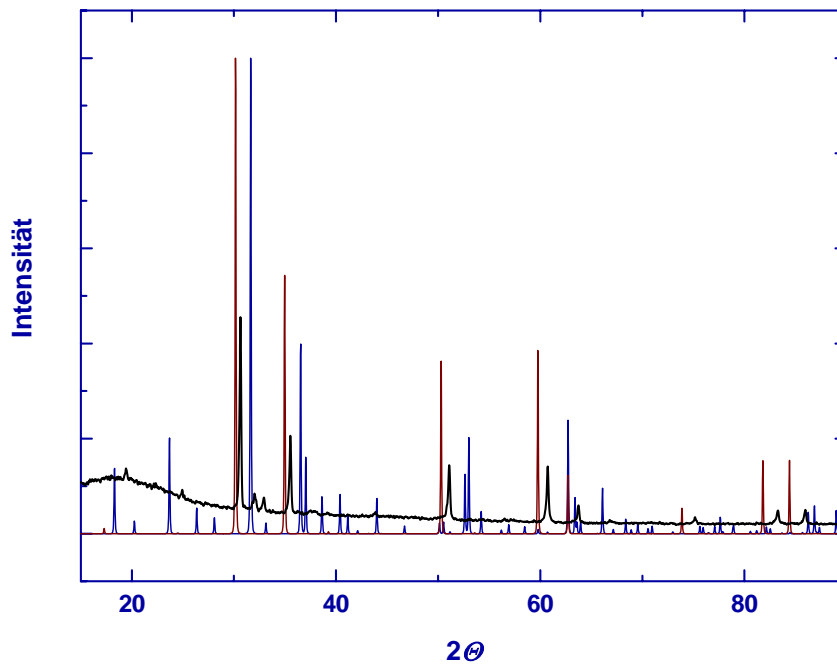


Abbildung B. 1: Röntgenpulverdiffraktogramm von (LaCa₂N)In Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit zwei berechneten Diffraktogrammen **kubischer Perowskit (La₃N)In** und **(Ca₄N)[In₂]**.

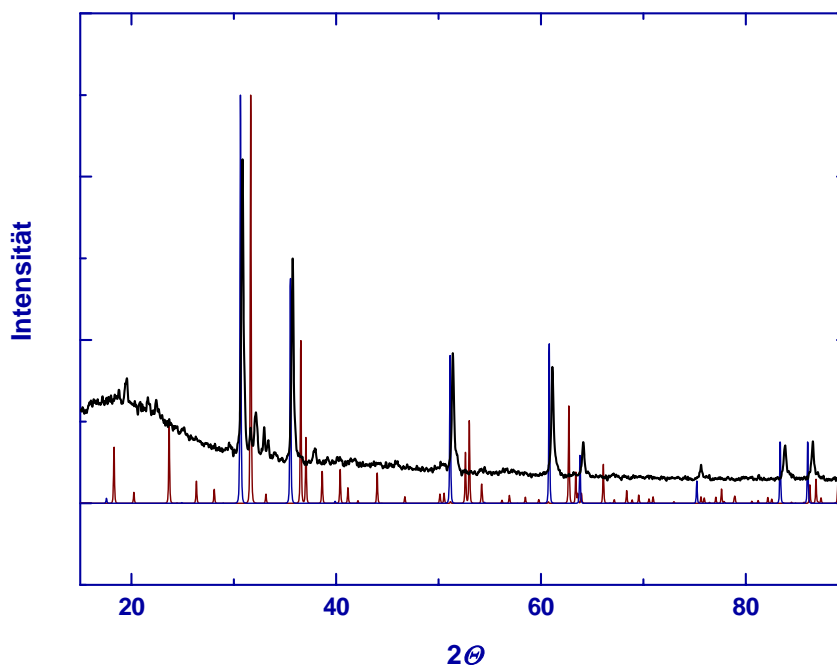


Abbildung B. 2: Röntgenpulverdiffraktogramm von (CeCa₂N)In Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit zwei berechneten Diffraktogrammen **kubischer Perowskit (Ce₃N)In** und **(Ca₄N)[In₂]**.

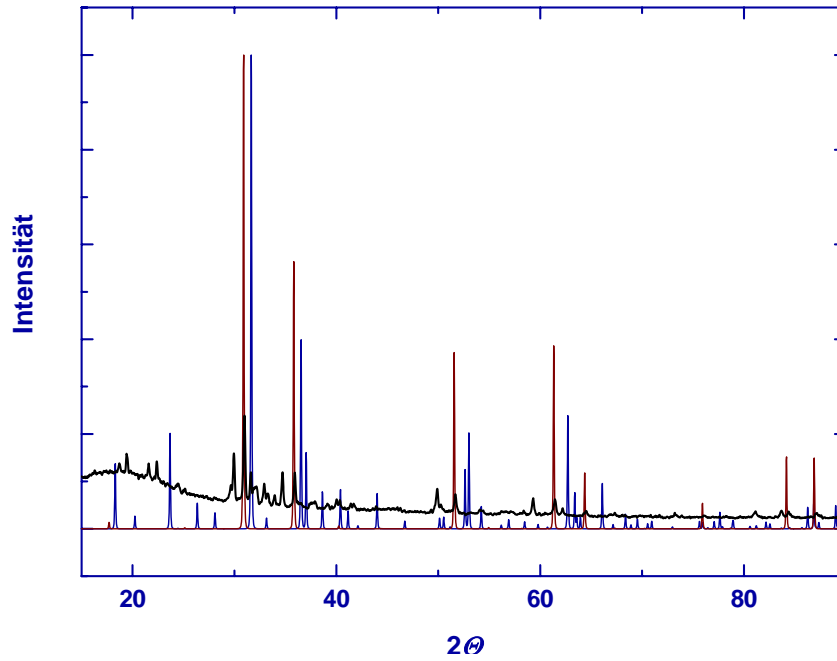


Abbildung B. 3: Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{PrCa}_2\text{N})\text{In}$ Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit zwei berechneten Diffraktogrammen **kubischer Perowskit $(\text{Pr}_3\text{N})\text{In}$** und $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}_2]$.

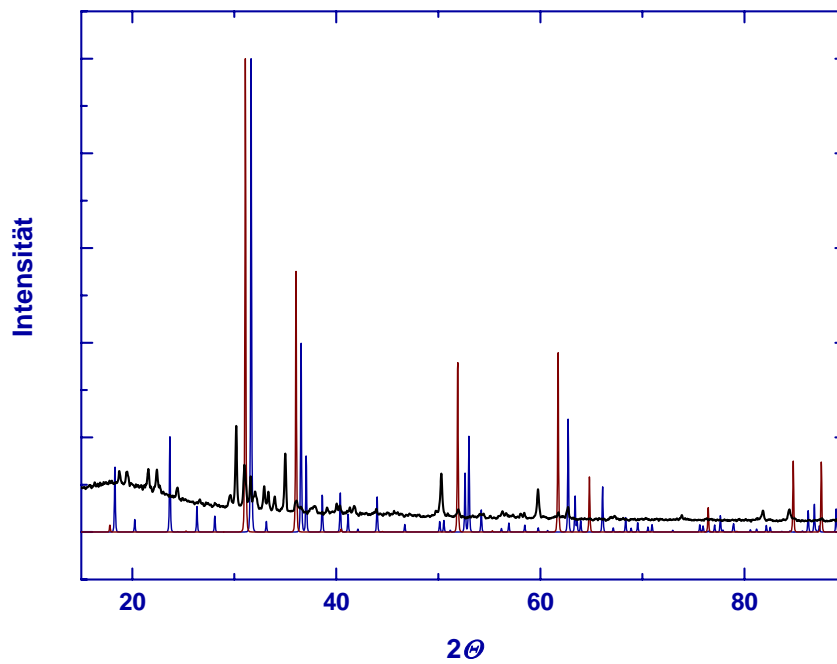


Abbildung B. 4: Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{NdCa}_2\text{N})\text{In}$ Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit zwei berechneten Diffraktogrammen **kubischer Perowskit $(\text{Nd}_3\text{N})\text{In}$** und $(\text{Ca}_4\text{N})[\text{In}_2]$.

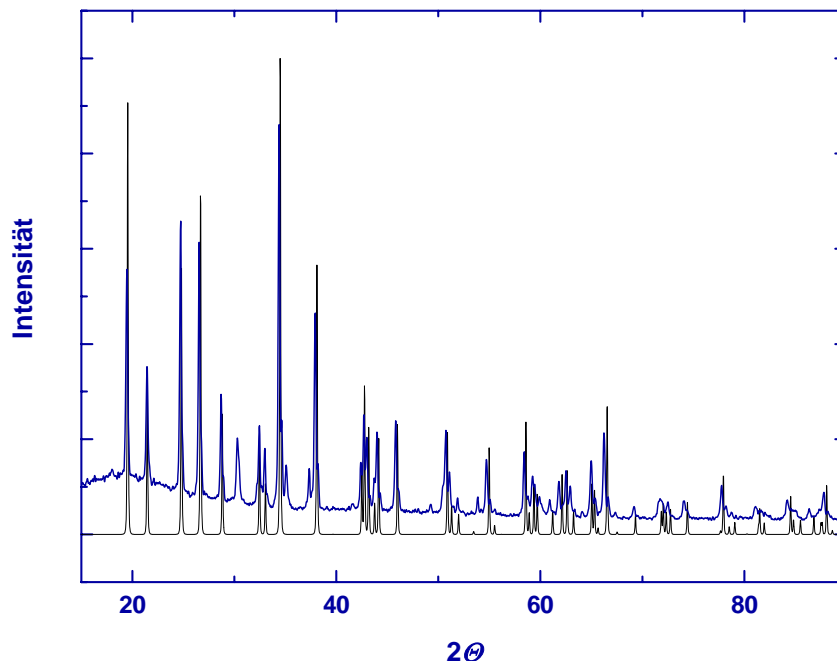


Abbildung B. 5: Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Nd}_{0.95}\text{Ca}_{3.05}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ (blaue Kurve) Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit berechneten Diffraktogramm von $(\text{Ca}_4\text{O})\text{Bi}_2$.

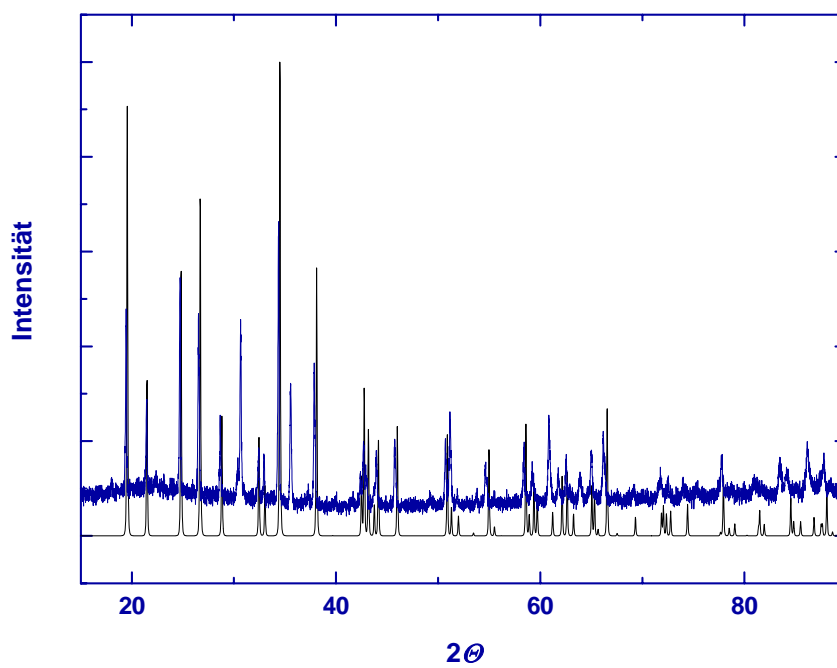


Abbildung B. 6: Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{3.05}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ (blaue Kurve) Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit berechneten Diffraktogramm von $(\text{Ca}_4\text{O})\text{Bi}_2$.

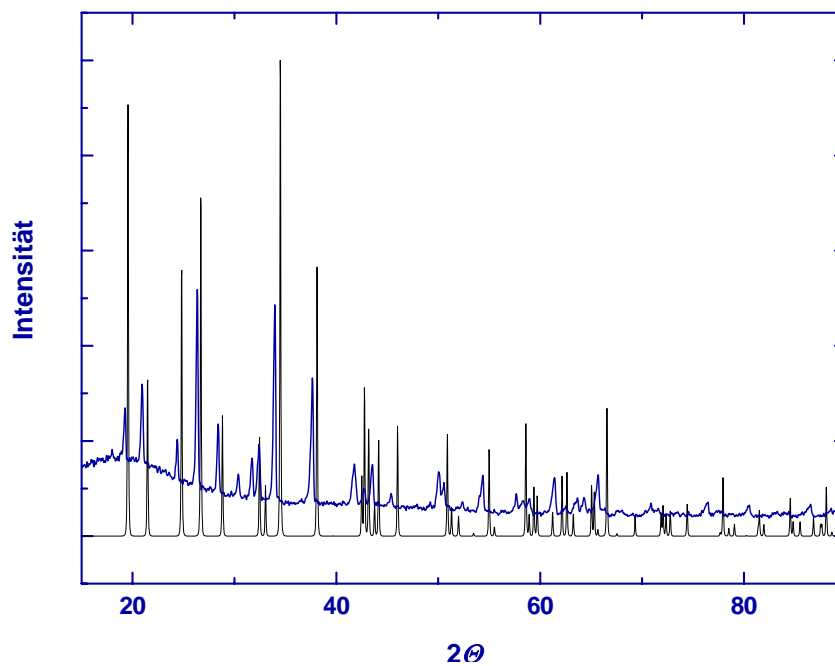


Abbildung B. 7: Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Eu}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ (blaue Kurve) Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit berechneten Diffraktogramm von $(\text{Ca}_4\text{O})\text{Bi}_2$.

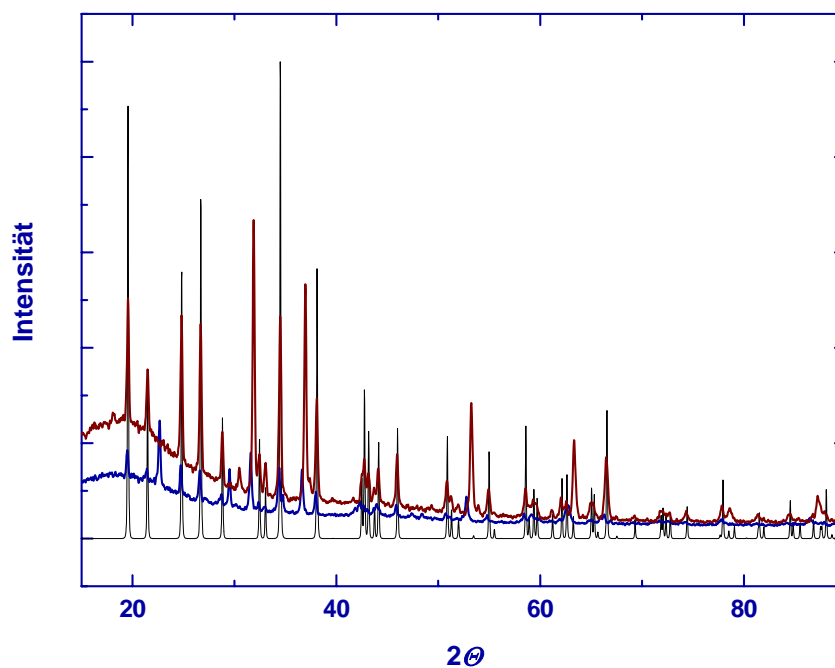


Abbildung B. 8: Röntgenpulverdiffraktogramme von $(\text{Ho}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ (rote Kurve) und $(\text{Dy}_{0,95}\text{Ca}_{3,05}\text{N}_y)\text{Bi}_2$ (blaue Kurve) Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit berechneten Diffraktogramm von $(\text{Ca}_4\text{O})\text{Bi}_2$.

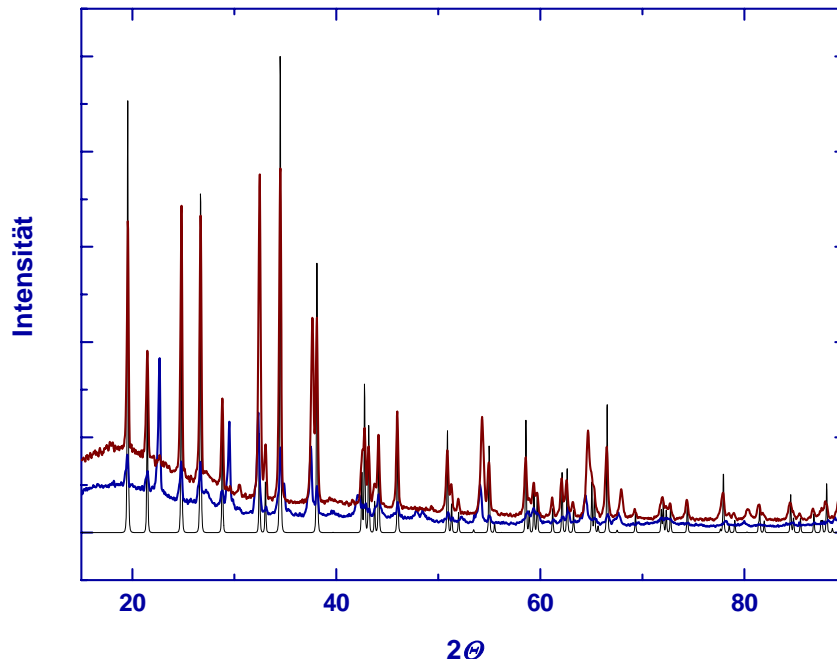


Abbildung B. 8: Röntgenpulverdiffraktogramme von $(Yb_{0.95}Ca_{3.05}N_y)Bi_2$ (rote Kurve) und $(Tm_{0.95}Ca_{3.05}N_y)Bi_2$ (blaue Kurve) Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, verglichen mit berechneten Diffraktogramm von $(Ca_4O)Bi_2$.

Ich erkläre, dass ich die vorliegende, unter der Betreuung von Prof. Dr. R. Niewa angefertigte Arbeit selbständig verfasst habe. Andere als die angegebenen Hilfsmittel wurden von mir nicht benutzt. Alle angeführten Zitate wurden kenntlich gemacht.

Datum:

Unterschrift: