

Vorhersage neuer ferromagnetischer Nitride auf der Basis von Elektronenstrukturechnungen: IrFe_3N und RhFe_3N **

Jörg von Appen und Richard Dronskowski*

Die nitridische Phase Fe_4N war aufgrund möglicher Anwendungen als Hochleistungsmaterial zur Datenspeicherung bereits Gegenstand intensiver experimenteller^[1–3] und auch theoretischer^[4,5] Studien. Sie ist durch eine große Sättigungsmagnetisierung von 208 emu g^{-1} gekennzeichnet,^[6] sehr nahe dem Wert des $\alpha\text{-Fe}$ (218 emu g^{-1}), sowie durch eine geringe Koerzitivkraft. Die chemische Inertheit der Phase übertrifft die des Metalls. Die perowskitähnliche Kristallstruktur von Fe_4N ($a = 3.795 \text{ Å}$)^[7] ist in Abbildung 1 gezeigt.

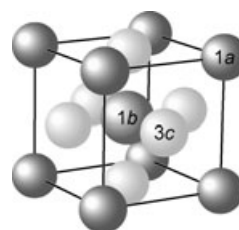


Abbildung 1. Die Kristallstruktur des Fe_4N in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Das graue Stickstoffatom befindet sich im Zentrum (Wyckoff-Position 1b), die dunkelgrauen/hellgrauen Eisenatome besetzen die Ecken (1a) und Flächenmitten (3c).

Es hat eine Reihe von Versuchen gegeben, die magnetischen Eigenschaften des Fe_4N durch Substitution von Atomen zu verbessern, und einige berthollide Verbindungen des allgemeinen Typs $\text{M}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ($x < 1$) mit $\text{M} = \text{Mn}$,^[8] Ru ,^[9] Os ,^[9] Co ,^[10] Ir ,^[9] Ag ,^[11] und Zn ,^[12] wurden beschrieben. Zusätzlich sind ein paar stöchiometrisch präzise Phasen MFe_3N mit $\text{M} = \text{Ni}$,^[1] Pd ,^[13] Pt ,^[1] Au ,^[11] und In ,^[12] bekannt. Innerhalb der perowskitähnlichen Struktur nimmt bei der Substitution nur das Mn beide Gitterplätze ein (1a und 3c, siehe Abbildung 1), alle anderen Metalle ersetzen jedoch ausschließlich das Ecken-Fe-Atom, so daß diese M-Atome dann durch zwölf nächste Fe-Nachbarn koordiniert werden.

Nach unserem Kenntnisstand existiert nur eine einzige Mitteilung zu Fe_4N ,^[9] die sich mit dem versuchten Austausch von Fe durch seine höheren Homologen Ru und Os (und weiterhin Ir) beschäftigt. Allerdings wurden keine daltoniden

[*] Dipl.-Chem. J. von Appen, Prof. R. Dronskowski
Institut für Anorganische Chemie
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
52056 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-80-92642
E-mail: drons@hal9000.ac.rwth-aachen.de

[**] Wir danken Prof. Herbert Jacobs für wertvolle Informationen, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung und dem Forschungszentrum Jülich für die bereitgestellte Rechenleistung.

Phasen, sondern nur berthollide Verbindungen $M_xFe_{4-x}N$ mit $x \leq 0.20$ präpariert. Von theoretischer Seite wurden einige Studien veröffentlicht, die die Rolle des M-Gastatoms wie etwa Ni und Pd,^[14–16] Pt,^[17] Mn,^[15,16] Ag und Au,^[18] Sn,^[16] Zn und In,^[19] Cu,^[20] Co, Cr und Ti^[21] beleuchten; diese zielten insbesondere auf die theoretischen Gitterparameter und Sättigungsmomente der größtenteils immer noch hypothetischen Verbindungen ab. Zusätzlich wissen wir von einem kürzlich erschienenen theoretischen Bericht über das gleichfalls hypothetische $RuFe_3N$,^[22] doch ansonsten existieren keine Beiträge zur Substitution des Fe in Fe_4N durch entweder Os, Rh oder Ir. Um diese wichtige Lücke zu schließen, haben wir den kompletten Satz der daltoniden Verbindungen MFe_3N der Metalle der Eisen- und Platingruppe durch dichtefunktionaltheoretische Gesamtenergierechnungen untersucht, um letztendlich die stabilen atomaren Konfigurationen, die absoluten Stabilitäten und auch die physikalischen Eigenschaften bestimmen zu können.

Zu Beginn wurde die atomare Ordnung der Metalle der Eisen- und Platingruppe hinsichtlich der Gitterplätze 1a und 3c analysiert. Zu diesem Zweck wurden die Gesamtenergien statistisch *ungeordneter* Verbindungen – im folgenden als $^{1a}(M_{1/4}Fe_{3/4})^{3c}(M_{3/4}Fe_{9/4})^{1b}(N)$ bezeichnet (die hochgestellten Wyckoff-Angaben bezeichnen die Positionen in der ungeordneten Phase) – mit den Gesamtenergien zweier *geordneter* Konfigurationen verglichen: Das M-Atom ersetzt entweder ausschließlich das Ecken-Fe-Atom, $^{1a}(M)^{3c}(Fe_3)^{1b}(N)$, oder M bevorzugt einen der drei Flächenplätze, $^{1a}(Fe)^{3c}(MFe_2)^{1b}(N)$. Die numerischen Angaben sind in Tabelle 1 als *relative* Energien bezüglich der Zufallsbesetzung angegeben.

Im Falle von $CoFe_3N$ sind die Energieunterschiede zwischen den drei strukturellen Alternativen so winzig, daß es keine Präferenz für das kleine Co-Atom gibt, entweder 1a oder 3c zu ersetzen oder beide Positionen gleichzeitig einzunehmen. Dies deutet bereits auf ein ähnliches Verhalten wie für das ebenso kleine Mn-Atom in $MnFe_3N$ hin. Eine anwachsende Atomgröße – wie bei den schwereren Atomen Rh, Ir, Pd und Pt – benachteiligt aber eindeutig die Flächenposition 3c (siehe linke Energiespalte). Für diese größeren Atome ist vielmehr die Eckenposition 1a die attraktivste, wie es durch die großen Energiegewinne angezeigt wird (siehe mittlere Energiespalte). Diese einfache Interpretation ist im Einklang mit unabhängigen Überlegungen,^[23] die die atomare Ordnung mit zwei Faktoren verknüpfen, nämlich einerseits

die relativen Affinitäten von M und Fe zu Stickstoff sowie, wichtiger noch, die Unterschiede in den Atomgrößen; die Größe der 1a-Position wurde zu 1.42 Å abgeschätzt, wohingegen der Wert für den 3c-Platz nur 1.28 Å beträgt.^[9] Qualitativ erklärt somit die Ähnlichkeit der metallischen Radien des Co und Ni zu dem von Fe (1.24 Å) die verschwindenden Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Ordnungen für diese 3d-Elemente; für die größeren (Rh, Ir) und größten Atome (Pd, Pt) ist aber die Eckenposition 1a die beste Wahl. Geringe Abweichungen von dieser Größenregel (Ru- und Os-Einträge) müssen in den Unterschieden der chemischen Affinität zum Stickstoff begründet sein. In quantitativer Hinsicht stützen die gut charakterisierten Verbindungen $PdFe_3N$ und $PtFe_3N$ unsere Rechnungen.^[1,13] Beide Phasen wurden so beschrieben, daß sie tatsächlich dem Schema $^{1a}(M)^{3c}(Fe_3)^{1b}(N)$ folgen, und die experimentellen Gitterparameter von 3.866 und 3.857 Å liegen sehr nahe bei den theoretischen Werten (Tabelle 1). Die geringfügige theoretische Überschätzung ist geradezu typisch für die GGA-Methode.^[24] Im weiteren Verlauf dieser Arbeit halten wir an dieser geordneten Verteilung $^{1a}(M)^{3c}(Fe_3)^{1b}(N)$ fest.

In einem zweiten Schritt wurden die *absoluten* Stabilitäten der MFe_3N -Verbindungen bezüglich plausibler Eduktphasen untersucht, und zwar durch theoretische Ermittlung der elektronischen Gesamtenergien aller beteiligten Elemente.^[25] Zusätzlich wurde die nitridische Phase FeN vom Zinkblendetyp in Betracht gezogen, denn nach der Theorie ist diese binäre Verbindung enthalpisch stabiler als die Summe beider Elemente, in Übereinstimmung mit unabhängigen kalorimetrischen Messungen.^[26] Tatsächlich handelt es sich bei der mit $FeN_{0.91}$ bezeichneten Phase um das am stärksten exotherme Eisennitrid ($\Delta H_f \approx -50 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ausgehend von der einfachen chemischen Reaktion (1) ergeben sich die absoluten energetischen Stabilitäten von MFe_3N über sämtliche konkurrierende Phasen als Gleichung (2).



$$\Delta E = E(MFe_3N) - E(FeN) - 2E(Fe) - E(M) \quad (2)$$

Die damit erhaltenen theoretischen Reaktionsenergien sind in Abbildung 2 aufgeführt. Wie erwartet, fallen die Reaktionsenergien für die bereits synthetisierten Verbindungen $NiFe_3N$, $PdFe_3N$ und $PtFe_3N$ *negativ* aus, was das dichtefunktionaltheoretische Ergebnis

bestätigt: alle drei wurden als enthalpisch stabile Phasen beschrieben. Die vollständig geordneten Verbindungen MFe_3N mit $M = Ru, Os, Co$ und Ir werden sämtlich als instabil vorhergesagt; tatsächlich wurden diese bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur als nichtstöchiometrische und ungeordnete Phasen erwähnt (siehe oben). Überraschenderweise scheint es sich bei der noch zu synthetisierenden Phase $RhFe_3N$ anhand der theoretischen Rechnungen um

Tabelle 1: Metallische Radien r_M [Å], Unterschiede der Gesamtenergien ΔE [kJ mol⁻¹] zwischen verschiedenen Atomanordnungen relativ zur Zufallsbesetzung und entsprechende Gitterparameter a [Å] des MFe_3N .

Verteilung M	r_M	$^{1a}(Fe)^{3c}(MFe_2)^{1b}(N)$		$^{1a}(M)^{3c}(Fe_3)^{1b}(N)$		$^{1a}(M_{1/4}Fe_{3/4})^{3c}(M_{3/4}Fe_{9/4})^{1b}(N)$	
		ΔE	a	ΔE	a	ΔE	a
Co	1.25	-2	3.79	-2	3.79	0	3.79
Ni	1.25	4	3.80	-16	3.80	0	3.80
Ru	1.34	-2	3.89	-11	3.85	0	3.88
Os	1.35	4	3.90	-7	3.82	0	3.88
Rh	1.34	10	3.91	-71	3.87	0	3.90
Ir	1.36	16	3.92	-79	3.85	0	3.91
Pd	1.38	33	3.94	-111	3.88	0	3.93
Pt	1.38	40	3.97	-149	3.88	0	3.95

MFe ₃ N		
Fe	Co	Ni
-2	7	-8
Ru	Rh	Pd
64	-23	-47
Os	Ir	Pt
108	2	-74

Abbildung 2. Theoretische Reaktionsenergien ΔE (in kJ mol^{-1}) von MFe_3N (M ist ein Übergangsmetall der Gruppe VIII). Experimentell beschriebene Phasen sind grau unterlegt.

eine exotherme und geordnete Verbindung zu handeln (siehe unten).

Es fällt schwer, einen einfachen Stabilitätstrend aus der Tabelle herauszulesen; ein wichtiges Ergebnis ist aber, daß sämtliche MFe_3N -Verbindungen (sogar die instabilen) als ferromagnetisch (siehe unten) vorhergesagt werden, mit GGA-Sättigungsmomenten zwischen 7.1 und $9.2 \mu_B$ pro Formeleinheit; der theoretische Wert für das Fe_4N beträgt $10.3 \mu_B$. Für die genauere Analyse wollen wir uns nun auf das energetisch nahezu stabile IrFe_3N und das energetisch stabile RhFe_3N konzentrieren.

Das perowskitähnliche IrFe_3N ist durch einen theoretischen Gitterparameter von $a = 3.85 \text{ \AA}$ gekennzeichnet, entsprechend einer Aufweitung gegenüber Fe_4N von 0.9%; für Fe_4N findet man theoretisch $a = 3.817 \text{ \AA}$, nur 0.6% größer als die experimentelle Angabe. Für IrFe_3N entspricht der elektronische Grundzustand dem eines itineranten Ferromagneten, und die Magnetisierung erreicht $9.0 \mu_B$ pro Formeleinheit, mit lokalen Momenten von ungefähr 0.92 und $2.68 \mu_B$ für jeweils Ir und Fe. Dies ist mit den lokalen Fe-Momenten von 3.01 und $2.44 \mu_B$ für die 1a- und 3c-Position beim Fe_4N zu vergleichen. Das Anwachsen des ^{3c}Fe -Moments für IrFe_3N geht auf die größeren Fe-Fe-Abstände zurück, doch ist das Gesamtmoment des IrFe_3N ein wenig kleiner, weil ein Fe-Atom auf der 1c-Position durch Ir ersetzt wurde.

Da die Gesamtenergie des IrFe_3N nur geringfügig höher ist als die Summe der Eduktenergien (um $+3 \text{ kJ mol}^{-1}$), sollte eine möglicherweise stabile Hochdruckphase auch in Betracht gezogen werden. Deshalb wurden die Gesamtenergierechnungen für IrFe_3N und alle konkurrierenden Phasen wiederholt, doch nun mit Zellvolumina, die um die Gleichgewichtswerte variierten. Zusätzlich wurde die bereits synthetisierte intermetallische Verbindung FeIr_3 (ReO_3 -Typ) als konkurrierende Phase miteinbezogen; andere konkurrierende Phasen könnten durch binäre Nitride des Iridiums gegeben sein, allerdings wurde bislang noch keine solche Phase beschrieben, und theoretische Untersuchungen^[28] sagen sie als instabil voraus. Das resultierende Energie-Volumen-Diagramm ist im linken Teil der Abbildung 3 (oben) dargestellt. Für eine transparentere Darstellung der Übergangsdrücke wird dieses besser in ein Freie-Enthalpie-Druck-Diagramm umgerechnet. Es ist wegen der oftmals verschwindenden Entropiedifferenzen zwischen Feststoffverbindungen üblich, die Differenz der freien Enthalpie ΔG durch eine Enthalpiedifferenz ΔH zu ersetzen. Der Druck p wird aus dem Energie-Volumen-Diagramm durch einfache numerische Differentiation einer Murnaghan-Datenanpassung entnommen, entsprechend $p = -\partial E / \partial V$. Die Enthalpie H kann nach $H = E + pV$ berechnet werden. Das endgültige Enthalpie-Druck-Diagramm ist im rechten Teil der Abbildung 3 (oben) gezeigt.

Bei einem Druck von null ist ein mechanisches Gemenge der Elemente Ir/Fe mit der binären Phase FeN die thermodynamisch stabile Konfiguration; dies ist aus den Energie-Volumen- und Enthalpie-Druck-Diagrammen ganz offensichtlich. Bei höheren Drücken oberhalb von 9 GPa ist die

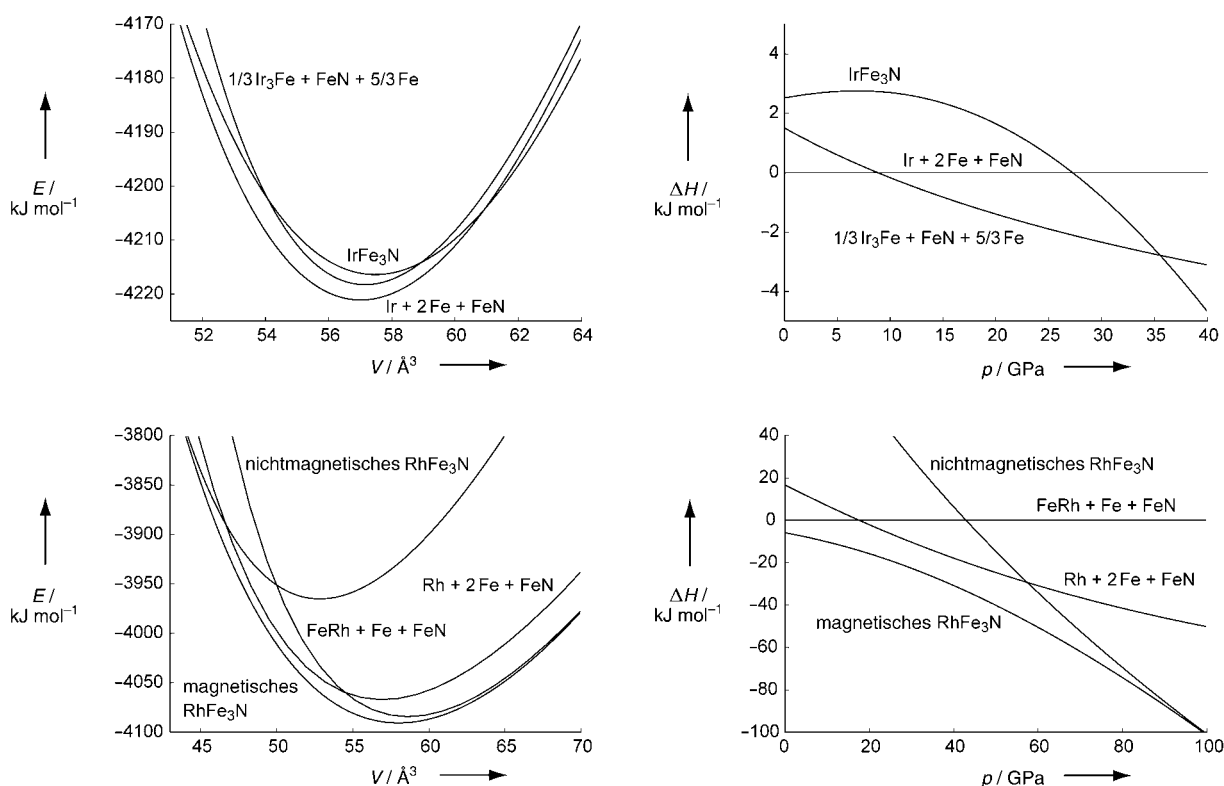


Abbildung 3. Oben: Energie-Volumen- (links) und Enthalpie-Druck-Diagramm (rechts) für IrFe_3N und konkurrierende Phasen. Unten: Wie zuvor, jedoch für RhFe_3N .

intermetallische Verbindung FeIr_3 enthalpisch begünstigt und läßt $\text{Ir}/\text{Fe}/\text{FeN}$ hinter sich zurück; bei noch höheren Drücken jenseits von 37 GPa ergibt sich schließlich IrFe_3N als thermodynamisch stabile Phase. Da IrFe_3N im Energie-Volumen-Diagramm ein größeres Gleichgewichtsvolumen (neben der höheren Energie) als die beiden anderen chemischen Alternativen aufweist, erfordert die Existenz eines Übergangsdruckes hin zu IrFe_3N für diese Verbindung eine höhere Kompressibilität. Tatsächlich beträgt das berechnete Bulkmodul B_0 des IrFe_3N nur 204 GPa und ist damit kleiner als die entsprechenden Werte für Fe (235 GPa), FeN (264 GPa) und Ir (326 GPa). Deshalb sollte IrFe_3N für Drücke größer als 37 GPa erreichbar sein.

Die Energieminimierung des RhFe_3N führt zu einem Gleichgewichtsgitterparameter von 3.87 Å, der 1.4% größer ist als der theoretische Wert für das Fe_4N . Die Sättigungsmagnetisierung für RhFe_3N wird zu 9.2 μ_B pro Formeleinheit vorausgesagt, mit lokalen Momenten von 0.96 und 2.76 μ_B für Rh und Fe; das überaus große Moment des Fe spiegelt den aufgeweiteten Gitterparameter wider. Wie bereits erwähnt, ist RhFe_3N stabiler (um -23 kJ mol^{-1}) als seine Konkurrenten $\text{Fe}/\text{Rh}/\text{FeN}$. Um ein vollständiges Bild zu erhalten, wurden wie im vorherigen Fall für sämtliche Verbindungen Energie-Volumen- und Enthalpie-Druck-Diagramme erzeugt; diese Diagramme sind in Abbildung 3 (unten) gezeigt. Dazu wurde ebenfalls eine andere konkurrierende Phase miteinbezogen, nämlich die bekannte ferromagnetische intermetallische Verbindung $\text{FeRh}^{[29]}$ (CsCl-Typ); kein binäres Nitrid des Rh scheint stabil zu sein.^[28] Zur Illustration ist auch ein hypothetisch-nichtmagnetisches (also ohne jegliche Spinmomente) RhFe_3N in Abbildung 3 (unten) aufgeführt.

Bei einem Druck von null hat die binäre Verbindung FeRh eine geringfügig niedrigere Enthalpie als Fe und Rh; allerdings ist das magnetische RhFe_3N immer noch die stabilste Phase dieses chemischen Systems (um -7 kJ mol^{-1}). Wegen des größeren Gleichgewichtsvolumens des FeRh wächst bei Anwendung von Druck dessen Enthalpie schneller an als für das mechanische Gemenge Fe/Rh ; deshalb ist die Zusammensetzung $\text{Fe}/\text{Rh}/\text{FeN}$ gegenüber $\text{Fe}/\text{FeRh}/\text{FeN}$ schon jenseits von 18 GPa bevorzugt. Allerdings verbleibt das ferromagnetische, perowskitähnliche RhFe_3N als stabile Phase über den gesamten Druckbereich zwischen 0 und 100 GPa bestehen. Ein wichtiger stabilisierender Faktor des RhFe_3N ist das Einsetzen des Ferromagnetismus (Spinpolarisation), denn die hypothetisch-nichtmagnetische Phase ist um $+122 \text{ kJ mol}^{-1}$ instabiler. Für sehr geringe Volumina unterhalb von 45 Å^3 laufen ferromagnetisches und nichtmagnetisches RhFe_3N energetisch zusammen, so daß der Ferromagnetismus durch Anwendung gigantischer Drücke jenseits von 100 GPa mechanisch zerdrückt werden kann.

Wir haben bereits daraufhin angespielt, daß die lokalen magnetischen Momente die Expansion/Kompression der Gitter widerspiegeln, ein in ferromagnetischen Verbindungen ganz typisches Phänomen. Je stärker die Austauschspal-

tung ausfällt, desto effektiver ist auch die Abschirmung der Minoritätsspins (β) durch die Majoritätsspins (α).^[30] Da die stärker diffusen β -Elektronen hauptsächlich für die chemische Bindung verantwortlich sind, werden sich die Atom-Atom-Abstände zur Ausbildung einer besseren Überlappung aufweiten.^[31] Anders ausgedrückt resultiert der kontinuierliche Verlust an Magnetisierung durch die Anwendung von Druck aus der unterdrückten Austauschspaltung, denn die stärker diffusen β -Spins und die stärker lokalisierten α -Spins werden in dieselbe Raumregion gequetscht. Dies ist auch der Grund, warum das magnetische Moment des ^3Fe -Atoms in der Reihe $\text{RhFe}_3\text{N} > \text{IrFe}_3\text{N} > \text{Fe}_4\text{N}$ abnimmt, eine Folge der Abnahme der Fe-Fe-Abstände.

Eine direkte Einsicht in die chemische Bindung des RhFe_3N wird in Abbildung 4 anhand von DOS- und COHP-Analysen präsentiert. Innerhalb der nichtspinpolarisierten

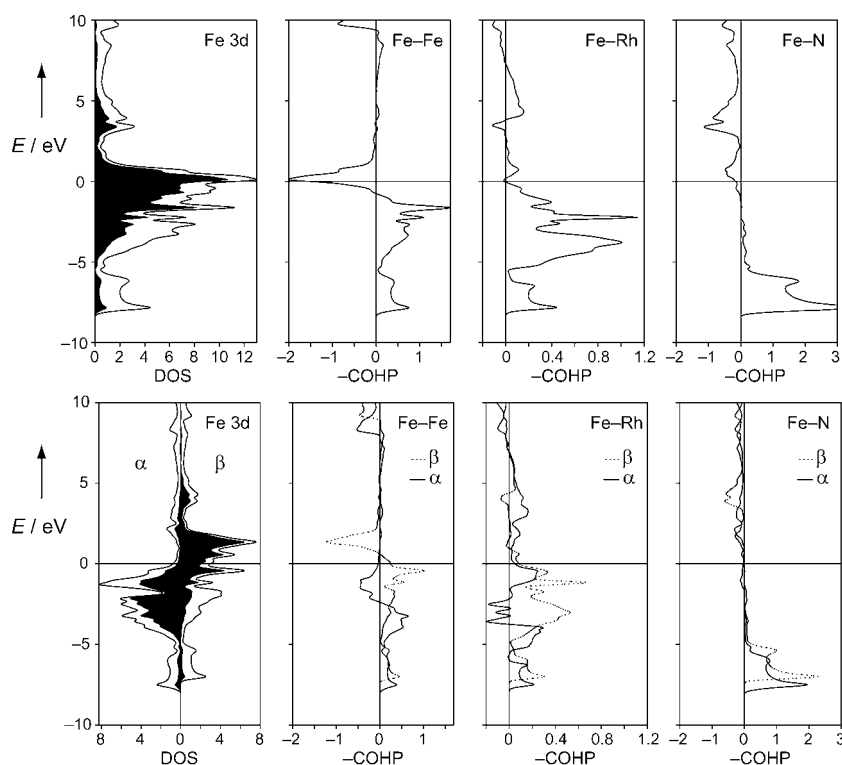


Abbildung 4. Totale und lokale (Fe 3d) Zustandsdichte (DOS) und Kristallorbital-Hamilton-Population (COHP) für RhFe_3N auf der Basis einer nichtspinpolarisierten (oben) und spinpolarisierten (unten) GGA-Rechnung.

Rechnung (oben) findet man an der Fermi-Kante (horizontale Linie) eine hohe DOS aus hauptsächlich Fe-3d-Beiträgen, ein klares Signal für eine elektronische Instabilität. Ihr Ursprung – sehr stark antibindende Wechselwirkungen in den höchsten besetzten Bändern – ist unmittelbar aus den Fe-Fe-COHP-Kurven zu entnehmen. Im Unterschied dazu weist die Fe-Rh-Kombination nur bindende Wechselwirkungen auf, wie auch die Fe-N-Kombination (abgesehen von winzigen antibindenden Beiträgen an der Fermi-Kante). Das Einsetzen der Spinpolarisation (unten) führt zu drastischen Änderungen. Wegen der Austauschspaltung sinkt die DOS an der

Fermi-Kante ganz beträchtlich, und die α - und β -Spins bewegen sich zu tieferen und höheren Energien; allerdings bleibt das Material weiterhin metallisch. Während die Bindungswechselwirkungen für die Fe-N- und die Fe-Rh-Kombinationen kaum berührt werden (die Werte der integrierten COHP bleiben praktisch gleich), sind die ursprünglich antibindenden Fe-Fe-Wechselwirkungen an der Fermi-Kante verschwunden. Die Fe-Fe-Bindung wird verstärkt, und sie stabilisiert den ferromagnetischen Grundzustand des RhFe_3N .

Wir halten fest, daß voraussetzungsfreie Elektronenstrukturechnungen durchgeführt wurden, um die strukturellen Stabilitäten der perowskitähnlichen Verbindungen MFe_3N der Metalle der Eisen- und Platingruppe zu untersuchen; die Verbindungen leiten sich vom Fe_4N ab. Man findet eine klare Tendenz, insbesondere bei den größeren Metallatomen M, das Ecken-Fe-Atom (Position 1a) zu ersetzen, und dies geht hauptsächlich auf geometrische und nicht auf elektronische Faktoren zurück. Für sämtliche Verbindungen wird ein ferromagnetischer Grundzustand gefunden, mit Sättigungsmomenten, die nur geringfügig kleiner sind als für Fe_4N . Wird ein Ecken-Fe-Atom durch ein größeres M-Atom ersetzt, so induziert der aufgeweitete Gitterparameter ein höheres Moment für die verbliebenen Fe-Atome, doch kann dies hinsichtlich des Magnetismus nicht vollständig den Verlust des Ecken-Fe-Atoms kompensieren. Der ferromagnetische Grundzustand selbst resultiert aus einer optimierten chemischen Bindung, weil zuvor antibindende Fe-Fe-Zustände an der Fermi-Kante entfernt wurden. Gesamtenergierechnungen offenbaren zwei noch unbekannte Phasen als mögliche Syntheseeziele: Während ferromagnetisches RhFe_3N schon bei Normaldruck eine exotherme Verbindung ist und bis zu 100 GPa ferromagnetisch bleibt, kann auch das ferromagnetische IrFe_3N synthetisiert werden, jedoch nur bei Drücken oberhalb von 37 GPa.

Experimentelles

Theoretische Methodik: Die voraussetzungsfreien Elektronenstrukturechnungen vom Dichtefunktionaltyp wurden mit dem „Vienna ab initio simulation package“,^[32,33] Basissätzen an ebenen Wellen und ultraweichen Pseudopotentialen durchgeführt. Die Energie für Austausch und Korrelation wurde mit der verallgemeinerten Gradientennäherung (GGA) behandelt.^[24] Die Abschneideenergien der ebenen Wellen wurden zu 500 eV gewählt. Die Integrationen in der Brillouin-Zone folgten dem Schema von Monkhorst und Pack.^[34] Optimierte Strukturmodelle wurden erzielt, indem alle Kräfte auf Werte unterhalb von $10^{-3} \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ und Spannungen unterhalb von 1 kbar relaxieren durften. Um das strukturelle Verhalten bei hohen Drücken zu untersuchen, wurden alle Gesamtenergien unter Kompression und Expansion erneut berechnet, und die Gitterparameter wurden in Schritten von 1 % zwischen 91 und 106 % der minimalen Geometrien skaliert. Statistisch ungeordnete Verbindungen wurden durch Errichten von Überzellen ($3 \times 2 \times 2$) untersucht, die 48 Plätze für Metallatome und 12 für Stickstoffatome aufwiesen. Die zwölf M-Atome wurden auf den 48 Positionen zufällig platziert. Die Energieunterschiede zwischen mehreren Konfigurationen erwiesen sich als sehr klein (1 kJ mol^{-1} oder weniger). Zusätzlich wurden Allelektronenrechnungen basierend auf der skalarrelativistischen Linear-Muffin-Tin-Orbital-Theorie (LMTO)^[35] in ihrer kurzreichweitigen Variante^[36] ausgeführt, und zwar mit Hilfe des TB-LMTO-ASA-4.7-Programms.^[37] Ein k -Netz der Größe $20 \times 20 \times 20$ wurde für diese

LMTO-Rechnungen verwendet. Die chemischen Bindungssituationen wurden mit der Kristallorbital-Hamilton-Populationstechnik (COHP)^[38] analysiert.

Eingegangen am 8. Oktober 2004

Online veröffentlicht am 5. Januar 2005

Stichwörter: Dichtefunktionaltheorie · Ferromagnetismus · Platinmetalle · Ternäre Nitride

- [1] G. W. Wiener, J. A. Berger, *J. Met.* **1955**, 7, 360.
- [2] S. K. Chen, S. Jin, T. H. Tiefel, Y. F. Hsieh, E. M. Gyorgy, D. W. Johnson, Jr., *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 6247.
- [3] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *J. Alloys Compd.* **1995**, 227, 10.
- [4] S. Matar, P. Mohn, G. Demazeau, B. Siberchicot, *J. Phys. (Paris)* **1988**, 49, 1761.
- [5] C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, V. Drago, E. Z. da Silva, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, 111, 95.
- [6] C. Guillard, H. Creveaux, *C. R. Seances Acad. Sci.* **1946**, 222, 1170.
- [7] G. W. Wiener, J. A. Berger, *Ann. Chim.* **1983**, 8, 533.
- [8] B. Siberchicot, S. F. Matar, L. Fournès, G. Demazeau, P. Hagemüller, *J. Solid State Chem.* **1990**, 84, 10.
- [9] D. Andriamandroso, S. Matar, G. Demazeau, L. Fournès, *IEEE Trans. Magn.* **1993**, 29, 2.
- [10] S. Matar, L. Fournès, S. Chérubin-Jeanette, G. Demazeau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, 30, 871.
- [11] R. S. de Figueiredo, J. Foct, *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, 173, 141.
- [12] C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 219, 58.
- [13] H. H. Stadelmaier, A. C. Fraker, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1960**, 218, 571.
- [14] P. Mohn, K. Schwarz, S. Matar, G. Demazeau, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 4000.
- [15] C. A. Kuhnen, A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* **1994**, 130, 353.
- [16] C. A. Kuhnen, A. V. dos Santos, *J. Alloys Compd.* **2000**, 297, 68.
- [17] S. Matar, P. Mohn, J. Kübler, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, 104, 1927.
- [18] R. S. de Figueiredo, C. A. Kuhnen, A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, 173, 141.
- [19] C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 219, 58.
- [20] R. S. de Figueiredo, J. Foct, A. V. dos Santos, C. A. Kuhnen, *J. Alloys Compd.* **2001**, 315, 42.
- [21] A. V. dos Santos, C. A. Kuhnen, *J. Alloys Compd.* **2001**, 321, 60.
- [22] C. Paduani, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 278, 231.
- [23] C. Cordier-Robert, J. Foct, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 39.
- [24] J. P. Perdew in *Electronic Structure of Solids '91* (Hrsg.: P. Ziesche, H. Eschrig), Akademie Verlag, Berlin, **1991**, S. 11.
- [25] Im allgemeinen lassen sich Enthalpieunterschiede ΔH bei einem Druck von null als Unterschiede zwischen berechneten elektronischen Gesamtenergien ΔE ausdrücken; am absoluten Temperaturnullpunkt ist ΔE auch mit ΔG identisch. Sofern keine gasförmigen Spezies beteiligt sind, besteht der angenäherte Zusammenhang zwischen ΔE und ΔG auch für endliche Temperaturen.
- [26] F. Tessier, A. Navrotsky, R. Niewa, A. Leineweber, H. Jacobs, S. Kikkawa, M. Takahashi, F. Kanamaru, F. J. DiSalvo, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 457.
- [27] Z. Yu, *Acta Geol. Sin. (Engl. Transl.)* **1996**, 9, 27.
- [28] J. von Appen, R. Dronskowski, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] L. Zsoldos, *Phys. Status Solidi A* **1967**, 20, K25.

- [30] G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1389; G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1560.
- [31] R. Dronskowski, *Adv. Solid State Phys.* **2002**, *42*, 433.
- [32] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558; G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251.
- [33] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15; G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *55*, 11169.
- [34] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [35] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060; H. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin, **1984**; O. K. Andersen, *The Electronic Structure of Complex Systems* (Hrsg.: P. Phariseau, W. M. Temmerman), Plenum, New York, **1984**.
- [36] O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571.
- [37] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, Programm TB-LMTO-ASA, Version 4.7, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- [38] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617.