

# Neodym-Perowskitcarbide und -nitride

Von

**H. Haschke, H. Nowotny und F. Benesovsky**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien  
und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 25. April 1967)

Perowskit-Carbide werden in den Systemen Nd—{Ga, In, Pb}—C aufgefunden. Ferner existiert ein Perowskit-Nitrid Nd<sub>3</sub>AlN und wahrscheinlich auch die analogen Verbindungen in den Dreistoffen: Nd—{Ga, In, Tl, Sn, Pb}—N. Die Abhängigkeit der Gitterparameter von der Größe des dreiwertigen *S.E.*-Ions sowie der Bindungsmechanismus werden diskutiert.

Perovskite carbides have been detected within the ternary systems Nd—{Ga, In, Pb}—C. Nd<sub>3</sub>AlN is a perovskite nitride; the analogous compounds occur very likely in the systems: Nd—{Ga, In, Tl, Sn, Pb}—N. The dependency of the lattice parameters versus the radii of the trivalent *R.E.* ions and the bonding mechanism are discussed.

In Fortführung unserer Untersuchungen<sup>1</sup> über Perowskit-Phasen mit *S.E.*-Metallen wurde einerseits der Existenzbereich einiger Perowskit-Carbide ermittelt und andererseits die Frage geprüft, ob auch analoge Perowskit-Nitride mit *S.E.*-Metallen existieren. Insbesondere war die Kenntnis des homogenen Bereiches der Ga-haltigen Carbide von Interesse, weil sich diese, wie bereits früher erwähnt<sup>2</sup>, weniger gut in die allgemeine Regelmäßigkeit — Proportionalität mit dem Radius des dreiwertigen *S.E.*-Ions — einordnen lassen (Abb. 1). Die Sonderstellung des Ytterbiums ist bekannt, und ähnliches gilt für Europium, gelegentlich auch für Cer<sup>3</sup>,

<sup>1</sup> Mh. Chem. **98**, 273 (1967).

<sup>2</sup> H. Haschke, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 1469 (1966).

<sup>3</sup> Siehe E. Parthé, Colloque International sur les Dérivés Semi-Métalliques, Paris, Editions du C.N.R.S. Paris, 1967.

doch konnten bisher keine Europium-Perowskit-Carbide aufgefunden werden. Die röntgenographische Analyse von rund 20 Legierungen im System Nd—Ga—C (Herstellung wie früher berichtet<sup>2)</sup> zeigt nunmehr

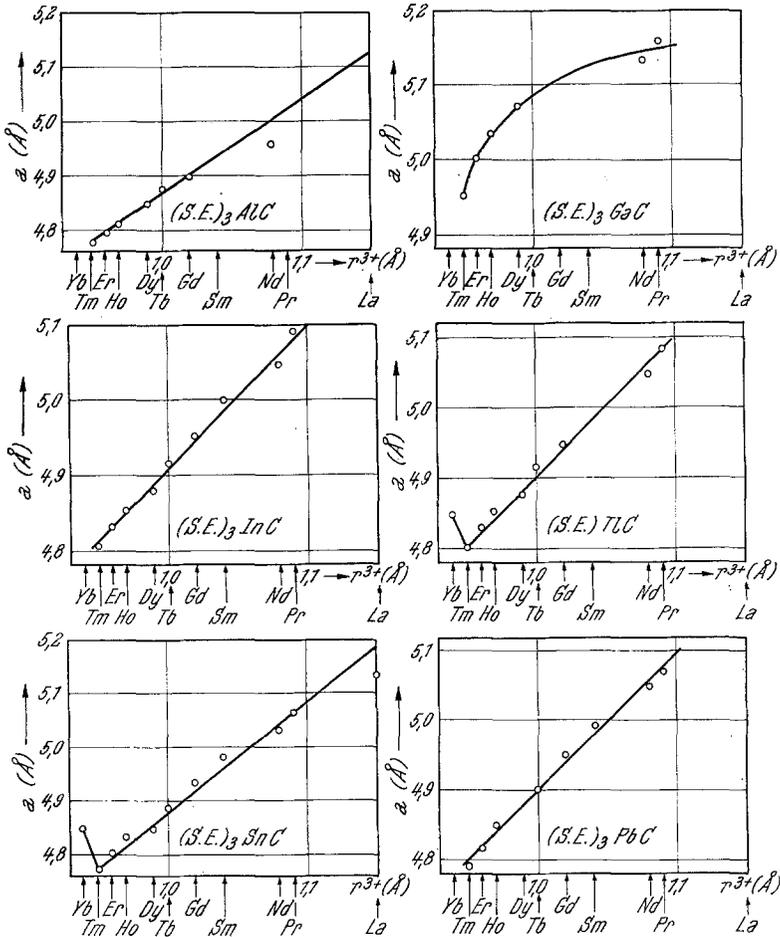


Abb. 1. Gitterparameter der S. E.-Perowskitcarbide in Abhängigkeit von den Radien der 3-wertigen S. E.-Metallionen

einen Perowskit-Carbid-Bereich, der eine merkliche Ausdehnung hat, sowohl infolge einer verschieden starken Auffüllung durch Kohlenstoff als auch durch teilweisen Ga/Nd-Austausch (Abb. 2). Damit erklärt sich für die Nd-haltigen Systeme das unterschiedliche Verhalten von Gallium gegenüber anderen Metametallen. Infolge der Ga/Nd-Substitution ist der Gitterparameter etwas größer als jener von  $\text{Nd}_3\text{InC}_x$  und damit auch größer, als für eine stöchiometrische Zusammensetzung zu erwarten

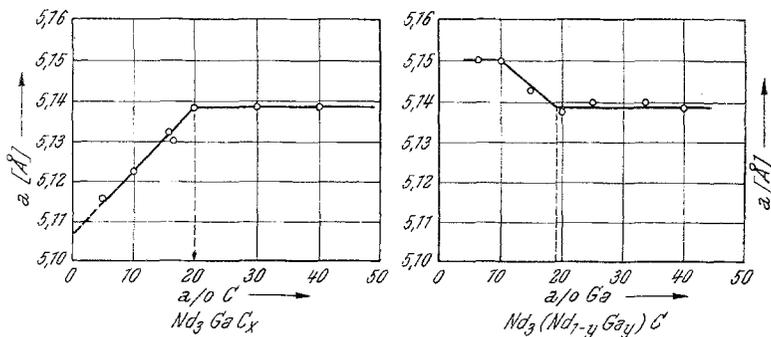


Abb. 2. Gitterparameter des Perowskit-Carbides  $Nd_3GaC$  in Abhängigkeit vom C- und Ga-Gehalt

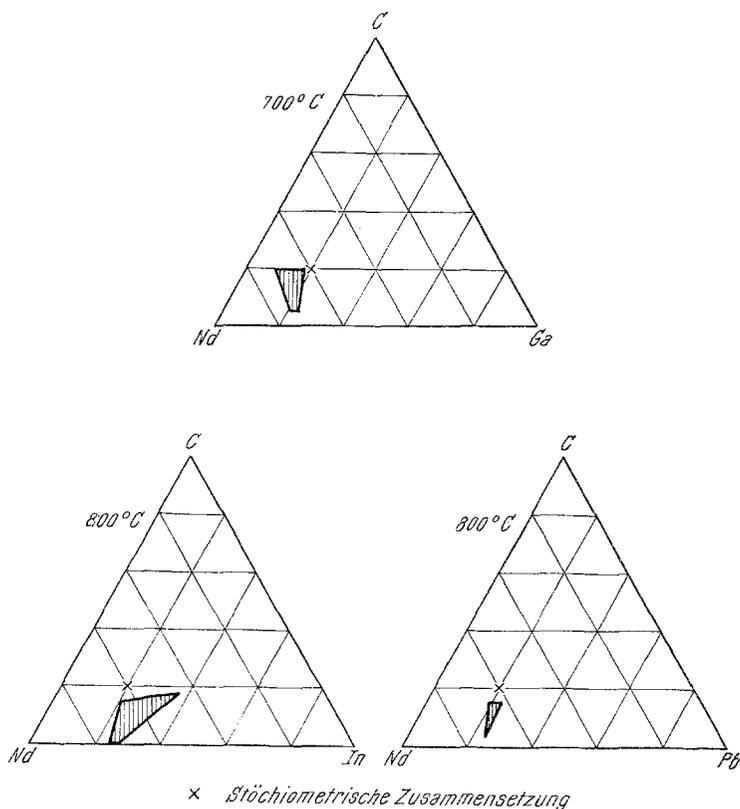


Abb. 3. Bereiche der Perowskit-Carbide  $Nd_3\{Ga, In, Pb\}C$

wäre. In Abb. 3 ist die ungefähre Lage der Perowskit-Carbid-Bereiche für  $Nd-\{Ga, In, Pb\}-C$  (Homogenisierungstemperatur 700 bis 800°C) wiedergegeben.

Die Herstellung der analogen Komplexnitride erfolgte aus NdN und den beiden metallischen Komponenten. Nd-Nitrid wurde durch Glühen von Neodym-Metall (Späne) im Stickstoffstrom bei 700° C erhalten und röntgenographisch identifiziert. Ansätze mit Al, Ga, In, Tl, Sn und Pb für eine Perowskit-Nitrid-Zusammensetzung liefern nach Glühen bei 900° C (100 Stdn.) und nachträglichem Tempern bei 700° C (60 Stdn.) gesinterte Proben, die zwar nicht homogen sind, aber in jedem Falle als Hauptmenge eine kfz. Phase enthalten. Die kfz. Phasen können auf Grund der Gitterparameter, Tab. 1, Perowskit-Nitriden zugeordnet werden. Die genaue Zusammensetzung, insbesondere der Stickstoffgehalt, liegt aber noch nicht fest.

Tabelle 1. Gitterparameter (in Å) von Nd-Perowskit-Nitriden

System	Gitterparameter
Nd—Al—N	4,910
Nd—Ga—N	5,06 <sub>3</sub>
Nd—In—N	4,94 <sub>9</sub>
Nd—Tl—N	4,95 <sub>7</sub>
Nd—Sn—N	5,05 <sub>7</sub>
Nd—Pb—N	5,06 <sub>7</sub>

Während sich die Ordnung der Metallatome bei den Nitriden mit Ga, In, Tl, Sn und Pb röntgenographisch nicht nachweisen läßt, ist dies bei Nd<sub>3</sub>AlN möglich, wie man aus Tab. 2 erkennt. Diese Phase weist wieder einen kleineren Gitterparameter auf als das entsprechende Perowskit-Carbid Nd<sub>3</sub>AlC<sub>0,9</sub><sup>4</sup>. Ebenso sind auch die Nd—In- und Nd—Tl-Nitride hinsichtlich der Zelle kleiner als die analogen Carbide; dagegen ist dies bei den Sn- und Pb-haltigen Phasen nicht der Fall, was möglicherweise mit einem Metall—Metall-Austausch zusammenhängt.

Die Perowskit-Carbide und -Nitride sind ausführlich von *Stadelmaier*<sup>5</sup>, jene insbesondere mit *S.E.*-Metallen von *Rosen* und *Sprang*<sup>4</sup> diskutiert worden. *Stadelmaier* hat das Konzept von *Hügg* für Einlagerungsverbindungen auf Perowskit-Carbide und -Nitride übertragen, wobei das kritische Radienverhältnis  $r_X/r_T$  nunmehr auf 0,62 ansteigt\*. Neben den *T—X*-Bindungen sind zusätzlich Kräfte infolge der Ordnung des Wirtgitters anzunehmen. Tatsächlich ergibt sich nach *Rosen* und *Sprang* eine einheit-

\*  $X$  = Nichtmetall,  $T$  = Übergangsmetall,  $B$  = Metametal; berücksichtigt man auch das Perowskit-Borid, so wird das kritische Radienverhältnis noch etwas größer<sup>6</sup>.

<sup>4</sup> *S. Rosen* und *P. G. Sprang*, *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 8, Ed.: *W. Mueller, G. Mallett, M. Fay*, Plenum Press, New York, 1965; 91.

<sup>5</sup> Siehe *H. H. Stadelmaier*, *Z. Metallkde.* **52**, 758 (1961).

<sup>6</sup> *J. D. Schöbel* und *H. H. Stadelmaier*, *Z. Metallkde.* **55**, 378 (1964).

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Nd}_3\text{AlN}$  (Perowskit-Typ) \*

( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	Int.-beob.	Int.-ber. (für $\text{Er}_3\text{AlC}$ )
(100)	25,2	24,7	ss	25
(110)	—	49,4	—	22
(111)	74,9	74,0	m +	100
(200)	99,7	98,6	s +	52
(210)	123,9	123,3	ss	13
(211)	147,7	147,9	sss	11
(220)	197,8	197,2	m +	37
(221) (300)	221,8	221,9	ss	6
(310)	—	246,5	—	3
(311)	271,6	271,2	st	43
(222)	296,0	295,8	m	11
(321)	352,0	356,0	sss	3,5
(400)	395,5	394,4	s	5,5
(331)	468,3	468,4	m +	18
(420)	493,8	493,1	m +	18
(421)	517,9	517,7	s +	3 K
(332)	—	542,3	—	1
(422)	591,7	591,7	st	17
(511) (333)	665,4	665,6	st	20
(520) (432)	715,0	714,9	s +	4
(521)	739,9	739,5	ss	2,5
(440)	789,2	789,0	ss	11
(522) (441)	813,6	813,5	ss —	4 K
(530) (433)	—	843,0	—	4
(531)	862,3	862,9	sst	55
(442) (600)	887,5	887,5	sst	52,5
(610)	—	908,7	—	4
(611) (532)	933,0	933,3	ss	13,5
(620)	986,0	986,1	m	n. ber.

\* Ohne Fremdlinien und schwache Überstrukturlinien.

K = Koinzidenz.

liche Darstellung, wenn man die relative Parameter-Änderung gegen die relative Änderung der *Goldschmidt*-Radien für Perowskit-Carbide und  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Phasen aufträgt (Abb. 4). Man sieht allerdings auch, daß Kontraktion bzw. Dilatation vom Verhältnis  $r_T/r_T'$  oder  $r_T/r_B$  mitbestimmt wird<sup>1</sup>.

In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß manche solcher Wirtgitter, wie etwa  $\text{Ce}_3\text{Al}$ , eine sehr offene Struktur besitzen; man könnte eine teilweise Besetzung der  $T_6$ -Oktaeder (ev. mit Sauerstoff) vermuten. Sicher ist aber, daß im Falle von  $\text{Nd}_3\text{In}$  der Parameter durch Auffüllung mit Kohlenstoff weiter zunimmt. Von Al- und Ga-haltigen Perowskit-Carbiden abgesehen, bemerkt man, daß der Einfluß des *B*-Metalls wenig ins Gewicht fällt (Abb. 1). Danach dürfte auch die Valenz des *B*-Metalls, wie schon

früher erwähnt<sup>7</sup>, nicht als solche maßgebend sein. Dies mag auch mit der Tatsache in Verbindung stehen, daß die *S.E.*-Atome durchwegs größer sind als die *B*-Metalle (In, Tl, Sn, Pb), obwohl auch die Ausbildung geordneter dicht gepackter Kugelschichten, bei denen sich die beiden Atomsorten (*T'* und *T* oder *T* und *B*) angleichen, als stabilisierendes geometrisches Element angesehen wird.

Das anomale Verhalten der Metametallo kommt auch bei anderen Perowskit-Carbiden zum Ausdruck. So sind die Parameter der Zn-haltigen

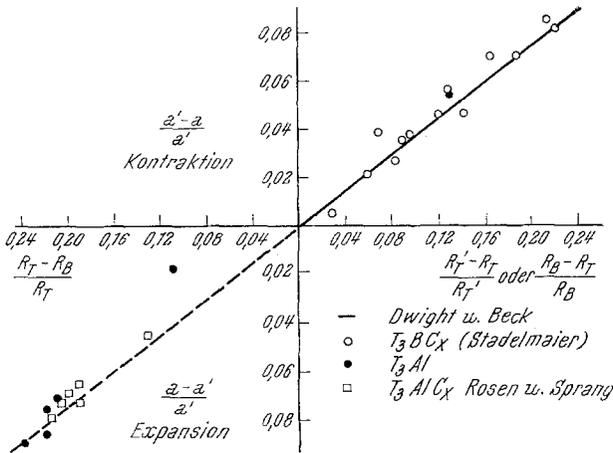


Abb. 4. Relative Gitteränderung gegen relative Differenz in Goldschmidt-Radien

Perowskit-Carbide mit Mn, Fe, Co und Ni größer als jene der Al-haltigen, obwohl man nach der Größe der Radien für Zn und Al das Gegenteil erwarten würde, zumal  $Mn_3ZnC$  und  $Mn_3AlC$  gleichen Kohlenstoffgehalt aufweisen. Dies läßt sich geometrisch nach Rosen und Sprang durch die stärkere Kontraktion in der Reihenfolge In, Al, Sn, Mg im Sinne der effektivsten Raumerfüllung deuten. Andererseits sind sicher auch die Wechselwirkungskräfte, z. B. Fe—Al, stärker als Fe—Zn, wie man von den binären Phasen weiß. Man hat schließlich noch zu beachten, daß infolge der ungenügenden Daten über die Dichte der Grad der Besetzung nicht bekannt ist und dieser daher nicht in jedem Falle gleich sein muß. Auch unterliegt die Zusammensetzung gewissen Schwankungen.

Die Gesamtzahl der Perowskit-Carbide, -Nitride, -Oxide und -Boride ist sehr groß (etwa 100), wobei *T*-Metalle der 3 a-, 4 a-, 5 a-, 7 a- und 8 a-Gruppe und *B*-Metalle der 2 b-, 3 b- und 4 b-Gruppe beteiligt sein können. Es handelt sich demnach um eine sehr stabile Anordnung. Das *B*-Metall reguliert offenbar das Verhältnis  $r_X/r_{\text{Metall}}$  auf einen mittleren Wert ein.

<sup>7</sup> H. Nowotny in P. A. Beck: Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements, Interscience Publ. Inc. New York, 1963.

Bei großen  $T$ -Atomen ( $S.E.$ -Metallen) wird es verringert, bei kleinen  $T$ -Atomen (Eisengruppe) vergrößert. Bei den Perowskit-Carbiden  $Ti_3(Al, In, Tl)C$  findet man deshalb annähernd den gleichen Gitterparameter. Auf diese Weise gelangt man formal wieder zu den Hüggschen Einlagerungsbedingungen.

Ein wesentliches Merkmal ist dagegen der relativ kurze Abstand  $T-X$ , und dies steht im Einklang mit allen Komplexcarbiden vom Typ  $T-T'-X$  oder  $T-B-X$ <sup>8</sup>. Der  $T-X$ -Abstand ist etwa gleich, aber meist kleiner, als in vergleichbaren binären  $T-X$ -Phasen beobachtet wird. Dies ist zwar leicht verständlich, sofern  $r_B$  oder  $r_{T'}$  kleiner als  $r_T$  ist, aber vergleichsweise ist selbst in  $Fe_3SnC$  der  $Fe-C$ -Abstand nur 1,92 Å trotz Anwesenheit des verhältnismäßig großen Sn-Atoms. Danach dürfte die  $T-X$ -Bindung für die Aufrihtung der Perowskitstruktur ausschlaggebend sein. Hier wird von mehreren Autoren angenommen — und dies geschieht auch vielfach bei den  $T-X$ -Einlagerungsphasen —, daß der Kohlenstoff (Nichtmetall) Elektronen an das 3d-Band der Metalle der Eisengruppe oder an das 4f-Band bei den  $S.E.$ -Metallen abgibt. Dies wird aus der Abhängigkeit des Auffüllungsgrades von der Stellung des  $T$ -Metalls geschlossen. Danach sollte z. B. die Perowskit-Phase  $Ti_3AlC$ <sup>9</sup> weitgehend stöchiometrisch sein. Eine derartige Auffassung führt im übrigen zu einer sehr weitgehenden Ähnlichkeit mit dem echten Perowskit-Gitter, weil dessen Anionen ( $F^-$  oder  $O^{2-}$ ) auch negativ geladenen  $T$ -Atomen entsprechen würden.

Über die tatsächliche Ladungsverteilung läßt sich jedoch keinerlei Aussage machen, obwohl, wie oben gesagt, mehrere Überlegungen auf einen Elektronentransfer vom Nichtmetall auf das  $T$ -Metall hinweisen. Die Frage ist dabei, ob sich die atomaren Bereiche überhaupt so abgrenzen lassen, daß man von Ionen sprechen kann und Ladungen zuordnen darf. Messungen der Elektronenverteilung an der Phase  $Mn_4N$ , die in der Formulierung  $Mn_3MnN$  ebenfalls ein Perowskit-Nitrid darstellt, haben überraschenderweise gezeigt, daß der Stickstoff eher als Anion und sicher nicht als Kation vorliegt<sup>10</sup>. Ebenso wurde kürzlich an der orthorhombischen Form von  $Mo_2C$  durch *Nagakura, Kikuchi* und *Oketami*<sup>11</sup> auf Grund der Streukurven von Elektronenwellen gefunden, daß dem Kohlenstoff ein  $C^{-1}$ -Zustand zukommt. Diese Ergebnisse werden die weitere Entwicklung der Theorie über die Natur der chemischen Bindungen in Übergangsmetall-Carbiden und Komplex-Carbiden stark beeinflussen.

<sup>8</sup> *H. Nowotny*, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. **110**, 171 (1965).

<sup>9</sup> *W. Jeitschko, H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **95**, 319 (1964).

<sup>10</sup> *M. Kuriyama, S. Hosoya* und *T. Suzuki*, Physic. Rev. **130**, 898 (1963).

<sup>11</sup> *S. Nagakura, M. Kikuchi* und *Sh. Oketani*, Acta Cryst. **21**, 1009 (1966).