

Einige Komplexcarbide und -nitride in den Systemen Ti—{Zn, Cd, Hg}—{C, N} und Cr—Ga—N

Von

O. Beckmann, H. Boller, H. Nowotny und F. Benesovsky
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee A.G., Reutte, Tirol

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Mai 1969)

Die Phasen $Ti_3(Ti, Zn)C$, $Ti_3(Ti, Zn)N$, $Ti_3(Ti, Cd)C$, $Ti_3(Ti, Cd)N$, $Ti_3(Ti, Hg)C$, $Ti_3(Ti, Hg)N$ besitzen Perowskitstruktur. Cr_2GaN ist eine H-Phase (Ti_2SC -Typ).

*Some Complex Carbides and Nitrides in the Systems
Ti—{Zn, Cd, Hg}—{C, N} and Cr—Ga—N*

The phases $Ti_3(Ti, Zn)C$, $Ti_3(Ti, Zn)N$, $Ti_3(Ti, Cd)C$, $Ti_3(Ti, Cd)N$, $Ti_3(Ti, Hg)C$, $Ti_3(Ti, Hg)N$ have the perovskite structure. Cr_2GaN is a H-phase (Ti_2SC -type).

Perowskitcarbide und -nitride in den Systemen Ti—{Zn, Cd, Hg}—{C, N}

Kurka und Ettmayer berichteten vor kurzem über ein Oxid der Formel Ti_3HgO mit Perowskitstruktur¹. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob analoge Carbide und Nitride hergestellt werden können, zumal in den Systemen Ti—{Al, In, Tl}—C und Ti—{In, Tl}—N Perowskitcarbide und -nitride bekannt sind^{2, 3}.

Entsprechende Ansätze wurden in Tantalhülsen, die in Quarzröhrchen eingeschmolzen waren, gesintert. Bis auf die Hg-haltigen Proben kamen stets leichtverpreßte Pulvermischungen zur Umsetzung. Stickstoff wurde in Form von TiN eingesetzt. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte durch Debye—Scherrer-Aufnahmen.

¹ F. Kurka und P. Ettmayer, Mh. Chem. **99**, 1836 (1968).

² W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 319 (1964).

³ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 436 (1964).

Tabelle 1. Zusammensetzung, Herstellung und Gitterparameter von Perowskiten

System	Zusammensetzung des Ansatzes Ti : M : X	Der Intensitäts- berechnung zugrunde gelegte Zusammensetzung	Glühbehandlung Temperatur (°C)	Stunden	a Å	Bemerkung
Ti—Zn—C	70 : 20 : 10 66,6 : 16,7 : 16,7	Ti ₃ (Ti _{0,1} Zn _{0,9})C _{0,5}	900	48	4,162	etwas TiC, Ti und Ti ₂ ZnC mehr TiC als oben
Ti—Zn—N	70 : 20 : 10 66,6 : 16,7 : 16,7	Ti ₃ (Ti _{0,1} Zn _{0,9})N _{0,5} Ti ₃ (Ti _{0,3} Zn _{0,8})N _{0,8}	900	48	4,109 4,104	röntgenographisch einphasig Spuren von Ti
Ti—Cd—C	60 : 20 : 20 66,6 : 16,7 : 16,7	Ti ₃ (Ti _{0,1} Cd _{0,9})C _{0,9}	900	48	4,229 ₅	etwas Ti ₂ CdC
Ti—Cd—N	66,6 : 16,7 : 16,7		900	48	4,230 ₃	Spuren von Ti
	66,6 : 16,7 : 16,7		900 750	48 400	4,180	etwas Ti und Cd
Ti—Hg—C	50 : 25 : 25 55,6 : 33,3 : 11,1	Ti ₃ (Ti _{0,2} Hg _{0,8})C	750	170	4,212 ₄	viel freies Hg, röntgenogra- phisch einphasig
Ti—Hg—N	66,6 : 16,7 : 16,7	Ti ₃ (Ti _{0,2} Hg _{0,8})N	750	170		viel freies Hg, geringe Mengen einer unbekanntten Phase
	60 : 20 : 20	Ti ₃ (Ti _{0,2} Hg _{0,8})N	950	12	4,162	freies Hg, geringe Mengen Ti; TiN scheint nicht auf
			950	12	4,161	freies Hg, röntgenographisch einphasig

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme eines Perowskites im System Ti—Zn—C*
(CuK α_1 -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I, gesch.	I, ber.
(100)	—	34,3	—	1,2
(110)	68,7	68,5	ss	4,1
(111)	103,9	102,8	st	100,0
(200)	137,9	137,0	mst	52,5
(210)	—	171,3	—	0,1
(211)	204,7	205,5	sss	1,6
(220)	275,3	274,0	m	32,1
(300)	307,9	308,3	sss	0,5
(221)				
(310)	341,4	342,5	sss	0,6
(311)	378,2	376,8	m	33,7
(222)	411,5	411,0	s	10,5
(320)	—	445,3	—	0,2
(321)	480,0	479,5	sss	0,7
(400)	548,8	548,0	ss	5,3
(410)	—	582,3	—	0,2
(322)				
(411)	616,8	616,5	sss	0,4
(330)				
(331)	651,2	650,8	ms	17,6
(420)	685,7	685,0	ms	19,0
(421)	—	719,3	—	0,2
(332)	—	753,5	—	0,2
(422)	822,7	822,0	m	22,4
(500)	—	856,3	—	0,1
(430)				
(510)	—	890,5	—	0,4
(431)				
(511)	924,4	924,8	mst	41,3
(333)				

* Ansatz: 70 At% Ti, 20 At% Zn, 10 At% C. Intensitätsberechnung für $\text{Ti}_3(\text{Ti}_{0,1}\text{Zn}_{0,9})\text{C}_{0,5}$.

In allen genannten Systemen konnte die gesuchte Perowskitphase nachgewiesen werden. Gitterparameter, Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen sind aus Tab. 1 ersichtlich. Tab. 2 und 3 geben die Auswertung von Pulveraufnahmen von $\text{Ti}_3(\text{Ti}_{0,1}\text{Zn}_{0,9})\text{C}_{0,5}$ und $\text{Ti}_3(\text{Ti}_{0,2}\text{Hg}_{0,8})\text{N}$ wieder. Es hat den Anschein, daß in allen Perowskitphasen der Tab. 1 ein Teil des B-Metalls durch Titan substituiert ist; merkliche homogene Bereiche konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme eines Perowskites im System Ti—Hg—N*
(CuK α_1 -Strahlung)

(<i>hkl</i>)	sin $^2\theta \cdot 10^3$ gem.	sin $^2\theta \cdot 10^3$ ber.	<i>I</i> , gesch.	<i>I</i> , ber.
(100)	34,5	34,3	ms	35,3
(110)	67,9	68,5	m	51,3
(111)	102,8	102,8	st	100,0
(200)	136,7	137,0	mst	57,2
(210)	171,4	171,3	ms	18,7
(211)	204,7	205,5	ms	20,7
(220)	274,3	274,0	mst	36,3
(300)	309,5	308,3	s	9,8
(221)				
(310)	342,2	342,5	s	9,1
(311)	375,7	376,8	mst	37,5
(222)	411,5	411,0	ms	12,3
(320)	444,3	445,3	ss	4,7
(321)	479,1	479,5	ms	11,3
(400)	547,1	548,0	s	6,5
(410)	581,7	582,3	s	7,3
(322)				
(411)	615,9	616,5	s	7,1
(330)				
(331)	649,5	650,8	m	21,3
(420)	684,1	685,0	m	23,9
(421)	719,2	719,3	s	7,5
(332)	753,0	753,5	s	5,1
(422)	821,4	822,0	mst	29,0
(500)	855,4	856,3	s	6,3
(430)				
(510)	890,2	890,5	m	22,5
(431)				
(511)	924,2	924,8	st	52,8
(333)				

* Ansatz: 66,6 At% Ti, 16,7 At% Hg, 16,7 At% N; Intensitätsberechnung für Ti $_3$ (Ti $_{0,2}$ Hg $_{0,8}$)N. Mark-Röhrchen.

Die Substitution erkennt man deutlich an den quecksilberhaltigen Phasen, bei welchen die Intensitätsrechnung bezüglich des Ti/Hg-Verhältnisses sehr empfindlich ist [insbesondere die Reflexpaare (321)/(400) und (410)/(322)]. Mit der angegebenen teilweise statistischen Besetzung erhält man die beste Übereinstimmung. Mit diesem Befund steht auch die Tatsache in Einklang, daß diese Proben immer etwas freies Quecksilber enthalten.

Da der Gitterparameter von $Ti_3(Ti, Hg)N$ fast gleich groß ist wie jener von Ti_3HgO , wurden Ansätze im binären Bereich $Ti-Hg$ geprüft, um zu entscheiden, ob bei den gewählten Herstellungsbedingungen ein derartiges Oxid durch Transportreaktion über SiO (Quarzröhrchen) entstehen kann. Bei diesen Kontrollversuchen lag nach einer Glühung bei $750^\circ C$ lediglich $\gamma-Ti_3Hg$ vor, wogegen bei $950^\circ C$ Titan mit etwas aufgeweitetem Zellvolumen neben freiem Quecksilber vorlag. Interessant ist die Stabilisierung, daß nämlich das Komplexnitrid noch bei Temperaturen existiert, bei welchen die binären $Ti-M^*$ -Phasen bereits zerfallen sind. Ein ähnlicher Fall ist $Ti_3(Ti, Cd)C$.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Gitterparameter der quecksilberhaltigen Perowskite kleiner sind als die der cadmiumhaltigen, was offenbar mit dem Anteil an T/M -Substitution zusammenhängt.

Die H-Phase Cr_2GaN

Die Probenherstellung erfolgte durch Sintern von Chrom, CrN und Gallium in evakuierten Quarzröhrchen (fünf Tage bei $750^\circ C$). Die Gitterparameter der aufgefundenen H-Phase sind:

$$a = 2,88_1 \text{ \AA} \quad c = 12,77 \text{ \AA} \quad c/a = 4,43_1$$

Tab. 4 gibt die Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme wieder. Der freie Parameter ergibt sich zu $z = 0,086$. In Abb. 1 ist das Achsenverhältnis c/a der H-Phasen mit Gallium und den Übergangsmetallen Ti, V, Cr dargestellt. Man beobachtet eine Abhängigkeit des Achsenverhältnisses von der Gruppennummer des Übergangsmetalls, die jedoch nicht so ausgeprägt ist wie die Abhängigkeit vom Metametal⁴. Das Ansteigen der Achsenverhältnisse mit steigender Ordnungszahl des Übergangsmetalles kann mit dessen zunehmender Elektronegativität, die einen weniger polaren Charakter der H-Phase zur Folge hat, korreliert werden. Die Nitride haben gegenüber den Carbiden durchwegs ein höheres Achsenverhältnis.

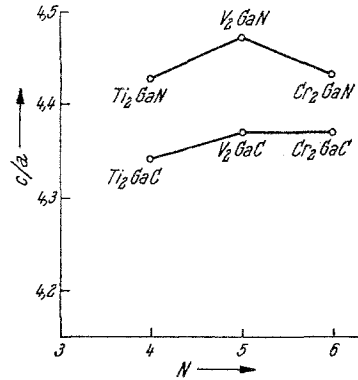


Abb. 1. Achsenverhältnis c/a und Gruppennummer N des T -Metalls der H-Phasen in den Systemen $(Ti, V, Cr)-Ga-(C, N)$

* $M =$ Metametal.

⁴ H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. 97, 1053 (1966).

Tabelle 4. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme der H-Phase Cr_2GaN ($\text{CrK}\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I gesch.	I ber.
(0002)	32,3	32,2	ss	0,2
(0004)	129,0	128,8	s	1,6
(10 $\bar{1}$ 0)	210,4	210,8	m	19,4
(10 $\bar{1}$ 1)	219,0	218,8	s	1,5
(10 $\bar{1}$ 2)	242,5	243,0	ms	3,2
(10 $\bar{1}$ 3)	282,4	283,2	sst	100,0
(0006)	290,3	289,8	m	18,5
(10 $\bar{1}$ 4)	—	339,6	—	0,1
(10 $\bar{1}$ 5)	413,2	412,0	s	1,5
(10 $\bar{1}$ 6)	501,7	500,6	m	18,3
(0008)	515,7	515,2	ss	0,6
(10 $\bar{1}$ 7)	605,7	605,2	ss	0,2
(11 $\bar{2}$ 0)	632,8	632,4	mst	28,0
(1122)	664,4	664,6	ss	0,4
(10 $\bar{1}$ 8)	—	726,0	—	0,1
(11 $\bar{2}$ 4)	762,0	761,2	s	1,4
(00010)	—	805,0	—	0,0
(20 $\bar{2}$ 0)	844,4	843,2	ms	6,3
(20 $\bar{2}$ 1)	849,8	851,2	ss	0,9
(10 $\bar{1}$ 9)	863,0	862,8	st	51,0
(20 $\bar{2}$ 2)	876,2	875,4	s	1,3
(20 $\bar{2}$ 3)	914,6	915,6	st	65,4
(11 $\bar{2}$ 6)	922,2	922,2	sst	80,7
(20 $\bar{2}$ 4)	—	972,0	—	0,0