

Die Struktur der Komplexnitride NbCrN und Ta_{1-x}Cr_{1+x}N

Von

P. Ettmayer

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
an der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 18. Januar 1971)

The Crystal Structure of the Complex Nitrides NbCrN and Ta_{1-x}Cr_{1+x}N

The crystal structure of the isotypic compounds NbCrN and Ta_{1-x}Cr_{1+x}N has been determined from X-ray powder patterns. The tetragonal unit cell contains 12 atoms and belongs to the space group P4bm. The lattice parameters are for NbCrN: $a = 4.283 \text{ \AA}$, $c = 7.360 \text{ \AA}$, for Ta_{0.8}Cr_{1.2}N: $a = 4.249 \text{ \AA}$, $c = 7.334 \text{ \AA}$. The structure is characterized by relatively close packed double layers of Nb(Ta)-atoms and Cr-atoms parallel to the base plane. The nitrogen atoms are within the octahedral interstitial sites of the niobium(tantalum) double layer.

Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen NbCrN und Ta_{1-x}Cr_{1+x}N wurde aus Pulverdiagrammen ermittelt. Die tetragonale Elementarzelle enthält 12 Atome, die Raumgruppe ist P4bm. Die Gitterparameter betragen für NbCrN: $a = 4.283 \text{ \AA}$, $c = 7.360 \text{ \AA}$, für Ta_{0.8}Cr_{1.2}N: $a = 4.249 \text{ \AA}$, $c = 7.334 \text{ \AA}$. Die Struktur wird charakterisiert durch relativ dicht gepackte Doppellagen von Niob(Tantal)- und Chrom-Atomen, die parallel zur Basisfläche angeordnet sind. Die Stickstoffatome befinden sich in den Oktaederlücken der Niob(Tantal)-Doppellage.

Schönberg¹ hatte bei der Nitridierung von Ta/Cr-Legierungen mit strömendem Ammoniak eine ternäre Ta/Cr/N-Phase beobachtet, deren Beugungsdiagramm er jedoch nicht indizieren konnte. Nach seinen Angaben sollte im System Ta/Mn/N eine Phase mit sehr ähnlichem Beugungsdiagramm auftreten.

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens, das sich mit dem Studium von Nitridsystemen bei hohem Stickstoffdruck beschäftigt², wurden orientierende Arbeiten in den Systemen V/Cr/N, Nb/Cr/N und Ta/Cr/N durchgeführt. Im Verlaufe dieser Untersuchungen konnten in den

¹ N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 8, 213 (1954).

² P. Ettmayer und R. Kieffer, Radex-Rundschau 1970, 192.

Systemen Nb/Cr/N und Ta/Cr/N bei der Zusammensetzung NbCrN und Ta_{0,8}Cr_{1,2}N isotype Verbindungen aufgefunden werden. Im Fall von Ta_{0,8}Cr_{1,2}N handelt es sich vermutlich um die bereits bei Schönberg¹ beschriebene Verbindung.

Abgesehen von der Existenz ternärer Nitride in den Systemen Nb/Cr/N und Ta/Cr/N konnte erhebliche Löslichkeit von NbN bzw. TaN in CrN festgestellt werden, die mit steigender Temperatur (bei steigendem Stickstoffdruck) zunimmt. Nach der Regel von Hume-Rothery ist sogar vollständige Löslichkeit im festen Zustand zwischen CrN ($a = 4.15 \text{ \AA}$) und der entsprechenden kubischen Modifikation des NbN ($a = 4.39$) bzw. des TaN ($a = 4.34 \text{ \AA}$) wahrscheinlich. Da NbN nach Brauer³ erst oberhalb 1230° C in das kubische δ -NbN, und TaN nach Kieffer et al.⁴ sogar erst oberhalb 1500° C \pm 50° C in das kubische TaN übergeht, muß allerdings zur Erzielung homogener fester Lösungen die Zersetzung von CrN durch entsprechend hohen Stickstoffdruck verhindert werden.

Im System V/Cr/N konnte lückenlose Mischbarkeit zwischen VN und CrN einerseits und zwischen V₂N und Cr₂N andererseits beobachtet werden. Eine ternäre Verbindung existiert in diesem System anscheinend nicht.

Das Nitrid Ta_{0,8}Cr_{1,2}N wird bei der Nitridierung einer Tantal—Chrom-Legierung mit 60 At% Cr bei 1400° C unter Stickstoff von Normaldruck erhalten. Diese Phase besitzt eine merkliche Existenzbreite in bezug auf das Verhältnis Tantal zu Chrom. Das Niob—Chrom-Nitrid konnte durch Umsetzung von CrN mit Niobpulver im evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhrchen bei 1100° C und nach 24stdg. Temperdauer erhalten werden.

Die Beugungsmuster beider Phasen sind einander sehr ähnlich und konnten auf Basis einer tetragonalen Elementarzelle indiziert werden. Die Gitterparameter betragen für

$$\begin{array}{ll} \text{NbCrN} & a = 4.283 \text{ \AA}, c = 7.360 \text{ \AA} \\ \text{Ta}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{N} & a = 4.249 \text{ \AA}, c = 7.334 \text{ \AA} \end{array}$$

Die Dichte der Verbindung NbCrN wurde experimentell mit $d = 7.72 \text{ g/cm}^3$ bestimmt, die Dichte von Ta_{0,8}Cr_{1,2}N beträgt 10.85 g/cm^3 . In der Elementarzelle befinden sich also 12 Atome.

Aus dem Pulverdiagramm ließ sich mit großer Wahrscheinlichkeit entnehmen, daß alle Reflexe ($hk0$) mit $h + k = 2n + 1$ systematisch ausgelöscht sind, daß also basiszentrierte Anordnung der Atome vorliegen muß. Die Aussage, daß auch keine Reflexe (hkl) mit $(h + k) = 2n + 1$ auftreten, konnte wegen zahlreicher Koinzidenzen allerdings nicht mit der gleichen Sicherheit gemacht werden. Unter der Annahme, daß auch die zweite Aussage zutrifft, und unter Benutzung der Tatsache, daß sich aus geometrischen Gründen in der Basisfläche der Elementarzelle nur zwei Metallatome befinden

³ G. Brauer, J. Less Common Metals **2**, 131 (1960).

⁴ R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier und J. Gatterer, Mh. Chem. **102**, 483 (1971).

Tabelle 1. Beugungsdiagramm von NbCrN. Raumgruppe $C_{4v}^2/P4bm$
CuK α -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 1000$ ber.	$\sin^2 \theta \cdot 1000$ beob.	Intensität ber.	Intensität beob.
(001)	10.95	—	12.9	—
(002)	43.81	44.66	95.8	8
(110)	64.68	—	0.0	—
(111)	75.64	76.44	260.7	26
(003)	98.57	99.37	225.8	20
(112)	108.49	109.24	1000.0	100
(200)	129.37	130.18	778.1	73
(201)	140.32	—	1.9	—
(113)	163.26	164.14	207.8	19
(202)	173.18	174.16	52.8	4
(004)	175.24	176.61	48.1	5
(203)	227.94	229.15	230.9	27
(114)	239.92	240.99	45.6	4
(220)	258.74	259.89	237.6	24
(221)	269.69	—	0.9	—
(005)	273.81	275.34	58.2	6
(222)	302.55	—	21.4	—
(204)	304.61	305.24	70.1	9
(310)	323.42	—	0.0	—
(311)	334.38	336.39	64.2	6
(115)	338.50	340.52	65.3	6
(223)	357.31	358.83	106.2	9
(312)	367.23	368.91	269.9	24
(006)	394.29	—	6.8	—
(205)	403.18	403.70	118.0	13
(313)	422.00	423.51	73.5	8
(224)	433.98	435.60	37.4	4
(116)	458.98	—	4.2	—
(314)	498.66	499.13	34.1	4
(400)	517.48	—	75.1	—
(206)	523.66	519.19	19.3	10
(401)	528.43	—	0.6	—
(225)	532.55	533.14	79.9	8
(007)	536.67	—	4.8	—
(402)	561.29	—	9.4	—
(330)	582.16	—	0.0	—
(331)	593.12	593.69	16.8	3
(315)	597.24	—	62.8	—
(117)	601.36	600.54	91.4	20
(403)	616.05	616.72	54.7	6
(332)	625.97	626.88	70.5	8
(420)	646.85	647.85	129.6	14
(226)	653.03	652.85	17.5	2
(421)	657.80	—	1.2	—
(207)	666.04	666.08	16.7	2

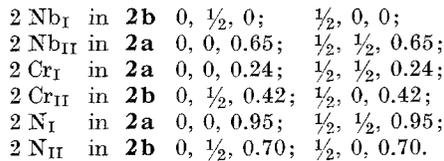
Tabelle 1 (Fortsetzung)

(<i>h k l</i>)	sin ² θ · 1000 ber.	sin ² θ · 1000 beob.	Intensität ber.	Intensität beob.
(333)	680.74	681.30	22.7	2
(422)	690.66	693.76	18.1	4
(404)	692.72		24.8	
(008)	700.96	—	10.0	—
(316)	717.71	—	6.6	—
(423)	745.42	745.45	114.2	10
(334)	757.40	—	16.3	—
(118)	765.65	—	0.7	—
(405)	791.29	793.19	79.1	8
(227)	795.41		18.8	
(424)	822.09	822.39	59.2	6
(208)	830.33	831.20	49.1	3
(510)	851.86	—	0.0	—
(511)	840.90	855.40	44.4	3
(335)	855.98	862.09	40.8	30
(317)	860.10		240.4	
(512)	884.71	885.81	206.7	30
(009)	887.15		24.4	
(406)	911.77	911.57	30.8	2
(425)	920.66	922.16	251.3	25
(513)	939.48	940.24	92.1	8
(119)	951.84	—	3.9	—

können, wurde ein Strukturmodell der Verbindung entworfen. Als Punktlagen kommen unter den erwähnten Bedingungen nur die Positionen

$$0, 0, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; \text{ und } 0, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, 0, z$$

in Frage. Diese Punktlagen sind u. a. mit den Symmetriebedingungen der Raumgruppe C_{4v}² = P4bm vereinbar. Optimale Übereinstimmung zwischen Intensitätsrechnung und Beobachtung konnte mit folgender Verteilung der Atome auf die Punktlagen der Raumgruppe P4bm gefunden werden:



Die Positionen der Stickstoffatome können wegen ihres geringen Beitrages zur Beugungsintensität durch den hier durchgeführten Intensitätsvergleich zwischen Rechnung und Beobachtung nicht genau festgelegt werden, sie ergeben sich aber zwangsläufig durch die Lücken im Wirtgitter. Der Kristallaufbau der Verbindungen NbCrN und Ta_{1-x}Cr_xN zeigt deutliche Schichtstruktur senkrecht zur *c*-Achse mit abwechselnden Doppellagen von *V*-Metallatomen und Chromatomen. Die Stickstoffatome befinden sich in den Oktaederlücken der Niob(Tantal)-Atome und sind jeweils von 5 Niob(Tantal)-

Atomen und einem Chromatom in Form eines leicht verzerrten Oktaeders umgeben. Diese Schichtstruktur äußert sich auch durch die ausgeprägte Spaltbarkeit längs der (001)-Ebene, die bei der Zerkleinerung der Pulver zu einem ausgeprägten Textureffekt führen kann.

In Tab. 1 ist das Beugungsdiagramm von NbCrN wiedergegeben. Wie der Vergleich zwischen Beobachtung und Intensitätsrechnung zeigt, ist die Übereinstimmung gut. Die Intensitätsrechnung wurde ohne Berücksichtigung individueller Temperaturfaktoren durchgeführt. Auch für Ta_{0,8}Cr_{1,2}N wurden Intensitätsrechnungen angestellt. Hier wird gute Übereinstimmung erreicht, wenn man annimmt, daß die Positionen der Niobatome durch Tantal- und Chromatome im Verhältnis 0.8 : 0.2 in statistischer Verteilung eingenommen werden.

In Tab. 2 sind die Atomabstände zu den jeweils nächsten Nachbarn verzeichnet. Die vergleichsweise höhere Affinität des Stickstoffs zum Niob spiegelt sich in der Tatsache, daß jedes Stickstoffatom von 5 Niobatomen und jedes Niobatom von 5 annähernd äquidistanten Stickstoffatomen umgeben ist. Jedes Chromatom hat nur 1 Stickstoffatom als Nachbarn, der Atomabstand ist im Vergleich zu anderen Cr—N-Bindungen relativ groß und deutet auf nur schwache Bindung.

Tabelle 2. Interatomare Abstände

Atom	Nachbaratome	Abstand in Å
Nb _I	4 Nb _I	3.03
	3 Nb _{II}	3.35
	4 Cr _I	2.77
	4 N _I	2.17
	1 N _{II}	2.21
Nb _{II}	4 Nb _{II}	3.03
	4 Cr _{II}	2.74
	1 N _I	2.21
	4 N _{II}	2.17
Cr _I	4 Cr _I	3.03
	4 Cr _{II}	2.52
	1 N _I	2.14
Cr _{II}	1 N _{II}	2.06

Diskussion

Die Phasen NbCrN und Ta_{1-x}Cr_{1+x}N gehören einem bisher noch nicht beschriebenen Typ von Einlagerungsverbindungen an. In der Atomanordnung sind deutlich Strukturelemente des kubischen δ-NbN — die Doppellage Niobatome mit Stickstoffatomen in den Oktaederrücken — zu erkennen. Das von *H. Nowotny*⁵ aufgefundene allgemeine

⁵ *H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky*, Planseeber. Pulvermet. **12**, 31 (1964).

Bauprinzip von Komplexcarbiden und -nitriden — die Verknüpfung von Übergangsmetalloktaedern mit kleinen Nichtmetallatomen im Mittelpunkt — ist auch hier erfüllt. Der Aufbau dieser Komplexnitride wird charakterisiert durch Doppellagen von (T_6X)-Oktaedern, die innerhalb einer Doppellage durch gemeinsame Flächen verbunden sind, zur nächsten Doppellage aber keine Verbindung durch gemeinsame Atome besitzen. Das Metallatomteilgitter zeigt Ähnlichkeiten zu der Struktur von Cu₂Sb und dem erst kürzlich beschriebenen⁶ Pd₅TlAs, vor allem was die Ausbildung von Metallatomschichten in flächenzentrierter Anordnung parallel zur Basisfläche betrifft. Der Deutung *Schuberts*⁶ folgend, darf man darin die Tendenz zur Bildung einer dichtesten, in diesem Fall verzerrt kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung erblicken, die ja auch bei Mo₂N und W₂N gegeben ist.

Herrn Prof. Dr. *R. Kieffer* danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* bin ich für anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet. Weiters danke ich dem Institut für Numerische Mathematik für die Erlaubnis zur Benutzung der Rechenanlage IBM 7040 und den Herren *W. Jeitschko* und *E. Parthé* für das von ihnen zur Verfügung gestellte Rechenprogramm zur Intensitätsrechnung.

⁶ *M. El-Boragy* und *K. Schubert*, Z. Metallkde. **61**, 579 (1970).