

ϑ-TaN, eine Hochdruckform von Tantalnitrid

Von

G. Brauer, E. Mohr, A. Neuhaus und A. Skokan

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg
und dem Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 13. Mai 1971)

ϑ-TaN, *A High Pressure Form of Tantalum Nitride*

The common hexagonal form of tantalum nitride, ϵ -TaN (B35-type), is converted to a high pressure form ϑ -TaN (WC-type) using pressures of 20 to 100 kbar and temperatures of 800 to 960 °C. The high-pressure form, after cooling and pressure relaxation, shows at normal conditions a higher density and shorter distances Ta—N than the low-pressure ϵ -TaN.

Die gewöhnliche hexagonale Form von Tantalnitrid, ϵ -TaN (B35-Typ), geht bei 20 bis 100 kbar und 800 bis 960 °C in eine Hochdruckform ϑ -TaN (WC-Typ) über. Diese Form zeigt nach Abkühlen und Druckentlastung bei Normalbedingungen eine höhere Dichte und kleinere Ta—N-Abstände als die Niederdruckform ϵ -TaN.

Kürzlich wurde darüber berichtet¹, daß eine 1954 von *Schönberg*² genannte, später jedoch zunächst nicht mehr beobachtete Tantalnitridphase wieder aufgefunden werden konnte und daß ihr nicht, wie von *Schönberg* angenommen, die Zusammensetzung $\text{TaN}_{0,8-0,9}$, sondern die Formel $\text{TaN}_{1,00}$ zukommt. Dieses Tantalnitrid, für das wir die Bezeichnung ϑ -TaN vorschlugen, einerseits und das lang bekannte Tantalnitrid ϵ -TaN vom B 35-Typ andererseits müssen also im Polymorphieverhältnis zueinander stehen³.

Die von *Schönberg* für ϑ -TaN vorgeschlagene hexagonale Struktur konnte bestätigt werden¹, wobei allerdings bisher nur die Positionen der Tantalatome mit Sicherheit festgelegt werden konnten. Die Struktur entspricht dem NiAs-Typ (B8-Typ) oder ist zumindest mit ihm nahe verwandt. Die Gitterkonstanten des Tantalteilgitters sind $a = 2,936$ und $c = 2,885$ Å. ϵ -TaN hat ein hexagonales Kristallgitter vom B35-Typ mit den Konstanten $a = 5,186$ und $c = 2,913$ Å.

Wir haben nun feststellen können, daß sich das bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nach bekannten Präparationsmethoden (am besten

aus Tantalmetallpulver und Ammoniak oder Stickstoff) bei Temperaturen zwischen 1300 und 1400 °C erhaltliche Nitrid ε -TaN bei Luftausschluß und Temperaturen von 800 bis 960 °C unter Drücken von 20 bis 100 kbar in die ϑ -TaN-Form umwandelt, daß ϑ -TaN also eine Hochdruckphase ist.

Die Druckversuche wurden im Druckbereich von 20 bis 25 kbar in einer Zylinderapparatur, oberhalb 25 bis 100 kbar jedoch in einer Gürtelapparatur („belt“) durchgeführt⁴. Drucküberträger waren in der Zylinderapparatur NaCl und Pyrophyllit $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, in der Gürtelapparatur Pyrophyllit. Als Probenumhüllung diente in beiden Apparatetypen entwässertes Pyrophyllit. Die Probenheizung erfolgte in der Zylinderapparatur mittels eines abgeschlossenen Graphit-Hohlzylinders; Temperaturgradient in der Probe: ± 10 °C, Druckgradient: $\pm 0,5$ kbar. In der Gürtelapparatur wurde die Heizung über die Probe selbst vorgenommen. Hier betrug der Temperaturgradient ± 50 °C, der Druckgradient ± 5 kbar. Die Versuchstemperaturen lagen für beide Apparatetypen zwischen 800 und 960 °C, die Versuchszeiten zwischen 2 und 5 Std.

Bei Temperaturen von ≤ 800 °C war die Umwandlung nur zögernd und unvollständig; Versuchstemperaturen über 960 °C wurden mit Rücksicht auf mögliche Reaktionen der Probe mit Verunreinigungen des Umhüllungsmaterials Pyrophyllit (Naturprodukt) nicht angewendet. In beiden Apparatetypen ist die Probe völlig abgeschlossen und befindet sich bei Versuchstemperatur unter hohem hydrostatischen Außendruck, beides Bedingungen, die eine N-Abspaltung weitgehend verhindern dürften.

Wir haben die Umwandlung an verschiedenen Präparaten reproduzieren können. Dabei ändert sich die chemische Zusammensetzung praktisch nicht, wie die Daten für zwei beispielhafte Versuchsproben in Tab. 1 beweisen. Lediglich die Spurengehalte an Wasserstoff und Sauerstoff steigen, trotz weitgehenden Ausschlusses von Luft und Außenfeuchtigkeit im Druckraum, im Verlauf der Druckumwandlung etwas an, vermutlich infolge geringer reaktiver Wechselwirkung mit den Verunreinigungen des Umhüllungsmaterials der Probe.

Tabelle 1. Chemische Analyse und Kristallgitterdaten von hexagonalem Hochdruck-Tantalnitrid (ϑ -TaN) und hexagonalem Niederdruck-Tantalnitrid (ε -TaN)

| | % Ta | % N | % O | % H | Gitterkonstanten |
|----------------------------------|------------------|-----------------|------|-------|--|
| ε -TaN | $92,79 \pm 0,02$ | $7,08 \pm 0,03$ | 0,05 | 0,002 | $a = 5,186 \text{ \AA}; c = 2,913 \text{ \AA}$ |
| ϑ -TaN | $92,63 \pm 0,02$ | $7,00 \pm 0,03$ | 0,7 | 0,015 | $a = 2,936 \text{ \AA}; c = 2,885 \text{ \AA}$ |
| berechnet TaN _{1,00} | 92,81 | 7,19 | 0 | 0 | |

Die Röntgenpulveraufnahmen der Tantalnitrid-Produkte nach Druckumwandlung, Abkühlung und Druckentlastung zeigen nur noch die Interferenzen von ϑ -TaN und keine von ε -TaN. Obgleich die Interferenzlinien etwas verbreitert sind und präzise Ausmessungen nicht erlauben, läßt sich doch mit einiger Sicherheit sagen, daß die Gitterkonstanten von ϑ -TaN sich gegenüber den bei Niederdruck hergestellten

Proben¹ nicht verändert haben. Neben den dem Hochdrucknitrid angehörenden Linien zeigen kräftig belichtete Filme noch einige sehr schwache Fremdlinien, die wir bisher keiner bekannten Phase zuordnen konnten. Wahrscheinlich sind sie einer Verunreinigung zuzuschreiben, die mit dem analytisch festgestellten Anstieg des Sauerstoffgehaltes in Zusammenhang steht.

Tabelle 2. Dichte von Tantalnitriden $\text{TaN}_{1,00}$; D_c = Dichte aus Röntgendaten berechnet; D_o = pyknometrisch bestimmte Dichte

| | D_c | D_o |
|------------------|-------|------------------|
| ϵ -TaN | 14,30 | 13,82 \pm 0,05 |
| ϑ -TaN | 15,03 | 14,63 \pm 0,05 |
| δ -TaN | 15,62 | ? |

Tabelle 3. Koordinationen und kürzeste Abstände (Å) in den 3 Formen von TaN

| | ϵ -TaN (hexagonal) | ϑ -TaN (hexagonal) | δ -TaN (kubisch) |
|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 1 Ta hat als Nachbarn | 6 N in 2,26 | 6 N in 2,23 | 6 N in 2,18 |
| 1 N hat als Nachbarn | 6 Ta in 2,26 | 6 Ta in 2,23 | 6 Ta in 2,18 |

Wichtig für den Vergleich der Hochdruck- und der Niederdruckform von $\text{TaN}_{1,00}$ ist die Dichte. Wir bestimmten sie für beide Formen bei 20,5 °C in einem Pyknometer von 1 ml Inhalt mit Tetralin als Sperrflüssigkeit. Die in Tab. 2 mitgeteilten Werte sind die Mittel aus mehreren Einzelmessungen. Mit den Daten der pyknometrischen Messungen sind die aus Röntgendaten berechneten Dichten verglichen. Die Differenz zwischen pyknometrisch und röntgenographisch ermittelten Werten entspricht nach Vorzeichen und Größe den gewöhnlichen Erfahrungen. Erwartungsgemäß ist die Dichte der Hochdruckform deutlich höher als die der Niederdruckform, d. h., die Packung von Tantal- und Stickstoffatomen ist in der Hochdruckform dichter. Nach den von *Neuhäus*⁵ formulierten Regeln über die Beziehungen zwischen korrespondierenden Niederdruck- und Hochdruckformen könnte nun erwartet werden, daß sich auch Koordinationszahlen beim Übergang zur Hochdruckform erhöhen. Tab. 3 stellt demgemäß die Nachbarschaftsbeziehungen Ta—N für ϵ -TaN und ϑ -TaN nach Koordinationszahlen und Atomabständen einander gegenüber und bezieht auch die kubische Hochtemperaturform δ -TaN^{6, 7} ein. Hierbei wurden für ϵ -TaN, in dessen Kristallgitter es zwei verschiedene Arten von Tantalatomen gibt, gewichtete Mittelwerte für

Koordinationen und Abstände eingesetzt. Es zeigt sich, daß der Verdichtungseffekt von etwa 7 Vol% beim Übergang von der hexagonalen Niederdruckform ε -TaN zur hexagonalen Hochdruckform ϑ -TaN für eine Erhöhung der Koordinationszahlen nicht ausreicht, daß aber eine Verkürzung der Abstände Ta—N und damit die genannte Volumensparung eintritt.

Auch beim Übergang zur kubischen Hochtemperaturform δ -TaN bleibt die Koordinationszahl Ta—N gegenüber den hexagonalen Modifikationen konstant, während die Distanzen Ta—N abermals deutlich niedriger sind als bei den beiden anderen Nitriden. Die Hochtemperaturform hat in Übereinstimmung damit die höchste Dichte der drei Modifikationen von TaN. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß sich die Dichten von ϑ -TaN und δ -TaN auf *metastabile* Abschreck- bzw. Druck-Abschlagsprodukte beziehen. Die Dichtewerte dieser Phasen dürften sich einander stärker nähern, wenn korrekte Extrapolierung vom Stabilitätsgebiet der Phasen auf Normaldruck und -temperatur mittels ihrer Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten möglich wäre.

Da das hier beschriebene ϑ -Tantalnitrid also offenbar eine Hochdruckform ist, muß man sich fragen, wieso es auch bei den Niederdruckpräparationen von *Schönberg*² und in unseren kürzlich¹ mitgeteilten Experimenten erschienen ist. Uns scheint aus folgenden Gründen plausibel, daß ϑ -TaN gerade bei Präparationen mit Ammoniak auftritt, daß es aber hierbei nie vollständig gebildet wird. NH_3 zerfällt bei den Präparationstemperaturen von 850 bis 1200 °C an dem pulverförmigen Tantalmetall rascher als im Gasraum. Dabei werden an der Tantaloberfläche lokal und für kurze Zeit N_2 -Drücke vom Zersetzungsgleichgewicht des Ammoniaks (Größenordnung 100 atm.) erreicht. Außerdem ist mit einer Reaktionsbeteiligung vorübergehend anwesender energiereicher Bruchstücke des Ammoniakmoleküls, darunter z. B. auch mit N-Atomen von thermodynamisch nicht definiertem Druck, zu rechnen. Insoweit können wir auch der Meinung von *Ettmayer* nicht folgen⁸, daß NH_3 bei höheren Temperaturen, über etwa 700 °C, ein wenig günstiges Mittel zur Nitridierung sei.

Natürlich ist es richtig, daß *nach* vollständiger thermischer Zersetzung von NH_3 der Partialdruck von N_2 nur noch ein Viertel des Gesamtdruckes im Reaktionsraum beträgt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) für Sachbeihilfen, der Firma Hermann C. Starck, Berlin-Goslar, für die Überlassung von Tantalmetallpulver und für die Durchführung von analytischen Bestimmungen an unseren Versuchsproben.

Literatur

- ¹ G. Brauer und E. Mohr-Rosenbaum, Mh. Chem. **102**, 1311 (1971).
- ² N. Schönberg, Acta chim. Scand. **8**, 199 (1954).
- ³ G. Brauer und K.-H. Zapp, Z. anorg. allgem. Chem. **277**, 129 (1954).
- ⁴ A. Neuhaus und R. Steffen, Z. physik. Chem. (im Druck).
- ⁵ A. Neuhaus, Chimia **18**, 93 (1964).
- ⁶ R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier und J. Gatterer, Mh. Chem. **102**, 483 (1971).
- ⁷ L. G. Boiko und S. V. Popova, Zhur. Eksper. i Teoret. Fiziki, Pis'ma, **12**, 101 (1970).
- ⁸ P. Ettmayer, Mh. Chem. **101**, 127 (1970).