

Über den aufgefüllten Re_3B -Typ in den Systemen (Zr, Hf) — (Fe, Co, Ni) — O

Von

H. Roller

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. November 1972)

On the Filled up Re_3B -Type in the Systems (Zr, Hf) — (Fe, Co, Ni) — O

It is shown that the octahedral voids of the Re_3B -type are partially filled up by oxygen in the above systems. The homogenous ranges of x of the phases Zr_3CoO_x , Zr_3NiO_x , Hf_3CoO_x , and Hf_3NiO_x are studied.

Es wird gezeigt, daß die Oktaederlücken des Re_3B -Typs in obigen Systemen teilweise durch Sauerstoff aufgefüllt werden. Die Auffüllungsbereiche x der Phasen Zr_3CoO_x , Zr_3NiO_x , Hf_3CoO_x und Hf_3NiO_x werden studiert.

In den Systemen Zr—(Fe, Co, Ni) sind in letzter Zeit Phasen mit Re_3B -Typ^{1, 2} aufgefunden worden. Da dieser Strukturtypus Oktaederlücken aufweist, ist vermutet worden, daß diese Phasen möglicherweise sauerstoff- oder stickstoffstabilisiert sind². Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, diesen Sachverhalt zu klären. Da sowohl chemische Analysen wie auch orientierende Versuche in den Dreistoffen Zr—(Fe, Co, Ni)—(C, N) einen negativen Befund zeigten, wurden die Untersuchungen im folgenden auf sauerstoffhaltige Proben konzentriert.

Experimenteller Teil

Die Probenherstellung erfolgte pulvermetallurgisch aus den Elementen. Sauerstoff wurde als ZrO_2 oder HfO_2 eingebracht. Die pulverförmigen Mischungen wurden kaltgepreßt und dann in evakuierten Quarzröhrchen bei 900 °C (Zr-haltige Proben) bzw. 950 °C (Hf-haltige Proben) 72 Std. gesintert. Bei binären Ansätzen wurden zur Vermeidung von unerwünschter Sauerstoffeinschleppung zusätzlich Tantalfolien verwendet.

Die röntgenographische Identifizierung erfolgte durch *Debye—Scherrer*-Aufnahmen.

Die Phasen Zr_3Fe , Zr_3CoO_x und Zr_3NiO_x

Zr_3Fe läßt sich ohne Schwierigkeiten im binären Bereich (Zr—Fe) erhalten. Die Phase ist bei Zimmertemperatur ferromagnetisch. Sauerstoffhaltige Proben waren bei praktisch unveränderten Gitterparametern nicht mehr homogen, so daß auf eine nur sehr geringe Sauerstofflöslichkeit in dieser Kristallart geschlossen werden kann.

Zr_3Co dagegen löst Sauerstoff bis zur praktisch völligen Auffüllung der Oktaederlücken (Zr_3CoO_x , $x = 1$). Dabei ändern sich die Gitterparameter und Achsenverhältnisse merklich (Tab. 1). Entwickelt sich

Tabelle 1. Gitterparameter der aufgefüllten Re_3B -Phasen (in Å)

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Zr_3Fe	3,32 ₀	11,01	8,83 ₂
Zr_3Co	3,29	11,01	8,95
$\text{Zr}_3\text{CoO}_{\sim 0,35}$	3,31	11,03	8,86
Zr_3CoO	3,31	11,06	8,74
$\text{Zr}_3\text{NiO}_{\sim 0,2}$	3,29	10,95	8,93
Zr_3NiO	3,33 ₄	10,99	8,77
Hf_3CoO_x	3,27 ₂	10,95	8,66
$\text{Hf}_3\text{NiO}_{\sim 0,35}$	3,26	10,87	8,77
Hf_3NiO	3,29 ₃	10,89	8,73

hier der aufgefüllte Typ anscheinend * aus dem binären Wirtgitter, so ist die Phase Zr_3NiO_x als echt ternär anzusehen. Allerdings genügen relativ geringe Sauerstoffmengen zu ihrer Stabilisierung. Auch in diesem Falle besteht ein ausgedehnter homogener Bereich ($x \approx 0,2—1$).

Die Phasen Hf_3CoO_x und Hf_3NiO_x

Diese beiden ternären Phasen kristallisieren ebenfalls im aufgefüllten Re_3B -Typ. Zum Beweis ist in Tab. 2 die Auswertung einer *Debye—Scherrer*-Aufnahme von Hf_3NiO wiedergegeben. Der Intensitätsberechnung wurden die freien Atomparameter von Zr_3Co zugrunde gelegt¹. Hf_3CoO_x besitzt zum Unterschied zu Hf_3NiO_x nur einen äußerst geringen homogenen Bereich bezüglich des Sauerstoffes.

Die Gitterparameter der aufgefundenen Phasen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

* Es ist wahrscheinlich, daß auch Zr_3Co keine binäre Phase im strengen Sinne ist, sondern bereits etwas Sauerstoff enthält⁸.

Tabelle 2. Auswertung einer *Debye—Scherrer*-Aufnahme von Hf_3NiO und Intensitätsberechnung ($\text{CrK}\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	Int.-beob.	Int.-ber.	
(020)	—	442	—	0	
(021)	—	614	—	0	
(002)	—	688	—	2	
(022)	—	1131	—	3	
(110)	1320	1321	ss	3	
(111)	1489	1493	s	17	
(040)	1759	1769	ms	30	
(041)	1935	1942	ms	23	
(023)	2005	1991	st	97	
(112)		2009			100
(130)	2204	2205	m	44	
(131)	2380	2377	m	72	
(042)	2455	2458	s	22	
(004)	2761	2754	ss	14	
(113)	2871	2870	ms	27	
(132)	2895	2894	ms	28	
(024)	—	3196	—	0	
(043)	3323	3319	sss	3	
(133)	—	3754	—	2	
(150)	—	3975	—	1	
(060)	—	3981	—	1	
(114)	4080	4074	ss	7	
(151)	4149	4147	sss	11	
(061)		4154			3
(044)	—	4523	—	0	
(152)	4669	4663	ms	17	
(062)		4670			17
(025)	4756	4745	ss	6	
(200)	4842	4840	ms	26	
(134)	—	4959	—	1	
(220)	—	5282	—	0	
(221)	—	5454	—	0	
(153)	5523	5524	m	29	
(202)		5528			0
(063)		5530			9
(115)	5635	5623	ms	19	
(222)	5971	5971	s*	1	
(045)	6074	6073	s	9	
(006)	6210	6196	ms	11	
(135)	6512	6508	m	45	
(240)	6611	6609	m	13	
(170)		6629			33
(026)	—	6639	—	0	
(154)	—	6729	—	1	
(064)	—	6735	—	5	
(241)	6776	6781	s	11	
(171)		6801			0
(223)	6841	6831	mst	49	
(080)	7081	7078	s	4	

* Koinzidenz mit Hf_2NiO_x (Ti_2Ni -Typ).

Diskussion

Die hier untersuchten Phasen schließen sich der Gruppe der zu den Komplexcarbiden und -nitriden analogen metallischen Oxide an, die

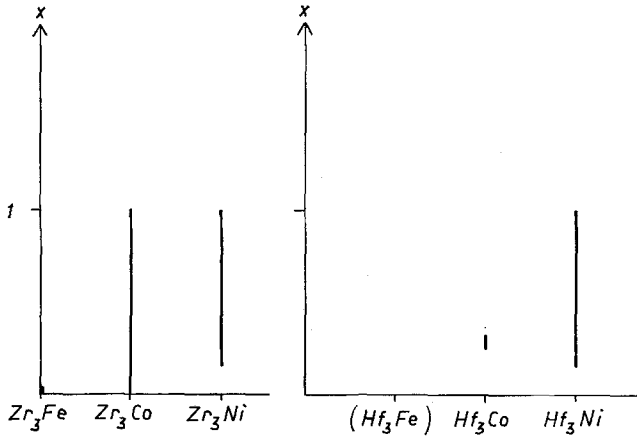


Abb. 1. Schematische Darstellung der Sauerstoffauffüllung des Re_3B -Typs

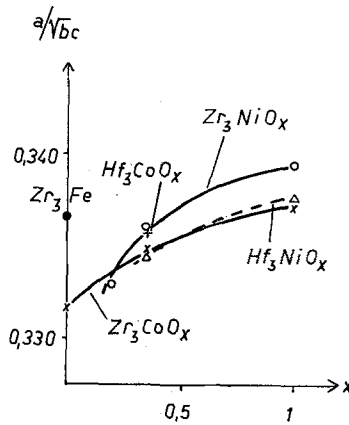


Abb. 2. Gang des Verhältnisses a/\sqrt{bc} mit der Sauerstoffauffüllung

besonders in Systemen mit Titan, Zirkon oder Hafnium bereits seit längerem bekannt sind — wie η -Oxide³, Oxide mit aufgefülltem Mn_5Si_3 -Typ⁴ oder Perowskittyp⁵. Die sich aus den Ansätzen ergebenden Auffüllungen des Re_3B -Typs sind in Abb. 1 wiedergegeben. Diese Darstellung ist jedoch nur schematisch, da keine Sauerstoffanalysen durchgeführt wurden. Derartige Analysen hätten wegen der Kleinheit der zu bestimmen-

den Sauerstoffmengen nur bei absoluter Einphasigkeit der Proben eine schlüssige Aussagekraft. Außerdem dürften die einzelnen Kristallarten einen gewissen Homogenitätsbereich bezüglich der Metallatome besitzen. So haben die sauerstoffreicheren Proben Zr_3CoO_x und Zr_3NiO_x ein kleineres Volumen. Vor allem die Phase Zr_3CoO_x zeigt eine gewisse Variabilität der Gitterparameter, die sich auch in den verschiedenen in der Literatur angegebenen Werten äußert. Die hafniumhaltigen Phasen haben ein kleineres Zellvolumen als die entsprechenden zirkoniumhaltigen Phasen, was einer allgemeinen Beobachtung entspricht.

Das Verhältnis a/\sqrt{bc} ist bereits früher zur Charakterisierung der im Re_3B -Typ kristallisierenden Phasen herangezogen worden^{6, 7}. Dieses Verhältnis ist bei den hier untersuchten Kristallarten niedrig, wie aus dem metallischen Charakter von Fe, Co, Ni zu erwarten ist. Die Auf-füllung durch Sauerstoff erhöht in allen Fällen a/\sqrt{bc} , was als Anzeichen größerer Polarität gedeutet werden kann (Abb. 2).

Charakterisiert man die nun schon recht zahlreichen bekannten Phasen mit aufgeföultem Re_3B -Typ nach dem die Borlage (Prismenlücke) besetzenden Partner, so erhält man einen metallischen Zweig mit niedrigem a/\sqrt{bc} (z. B. die hier untersuchten Phasen und V_3GaN_x), einen stärker polaren (z. B. V_3AsC_x) und einen interstitiellen Zweig, z. B. VCr_2C_2 , beide mit hohem a/\sqrt{bc} -Wert.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ *P. J. Krippjakewitsch, W. Ja. Markiv und W. W. Burnaschowa*, Dopov. Akad. Nauk Ukr. SSR, A **32**, 551 (1970).
- ² *P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **104**, 182 (1973).
- ³ *M. V. Nevitt*, in: Electronic Structure and Alloy Chemistry of Transition Elements (*P. A. Beck*, Hrsg.). New York-London: Wiley, 1963.
- ⁴ *L. E. Edshammar und St. Anderson*, Acta Chem. Scand. **14**, 223 (1960).
- ⁵ *F. Kurka und P. Ettmayer*, Mh. Chem. **99**, 1836 (1968).
- ⁶ *H. Nowotny, H. Boller und O. Beckmann*, J. Solid State Chem. **2**, 462 (1970).
- ⁷ *H. Boller*, Mh. Chem. **102**, 431 (1971).
- ⁸ *M. V. Nevitt und J. W. Downey*, Trans. Met. AIME **221**, 1014 (1961).