

Die τ -Boride in den Systemen Ta—Co—B und (Nb,Ta)—Ru—B

Walter Steurer, Peter Rogl und Hans Nowotny*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich
Institute of Materials Science, University of Connecticut, Storrs, CT 06268,
U.S.A.

(Eingegangen 13. Oktober 1978. Angenommen 5. Februar 1979)

The τ -Borides in the Systems: Ta—Co—B and (Nb,Ta)—Ru—B

New ternary borides (Nb,Ru)₂₃B₆ and (Ta,Ru)₂₃B₆ have been synthesized. The homogeneity regions of these τ -borides have been established from lattice parameter measurements and for TaCo₂₂B₆ by microprobe analysis also.

The structural chemistry of these phases is discussed.

(*Keywords: Borides, ternary; Structural chemistry; Tau-borides*)

Einleitung

Im Zuge einer Untersuchung der Phasengleichgewichte im Dreistoff Ta—Co—B wurde auch der von *Stadelmaier* et al.¹ bzw. *Lavendel*² beschriebenen Verbindung Ta₂Co₂₁B₆ genaueres Augenmerk geschenkt.

Es zeigte sich, daß im Gegensatz zu früheren Angaben ein, wenn auch kleiner Homogenitätsbereich besteht (1100 °C), und zwar in Richtung auf ein hypothetisches „Co₂₃B₆“. Eine genaue Ermittlung des Homogenitätsbereiches sowie damit verbunden, der Atomverteilung bzw. Punktlagenbesetzung ist Gegenstand dieser Untersuchung.

Weiters sollten auch die Kombinationen (Nb,Ta)—(Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt)—B auf die Existenz ternärer τ -Boride überprüft werden.

Experimentelles

Pulvermischungen der Elemente (Nb,Ta: Plansee-Werk Reutte, Tirol, Sinterqualität; Co: Koch Light Lbs., Colnbrook, Bucks, England, 99,5%; Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt: DEGUSSA Hanau, BRD; B: Amorph, Fluka AG, 96%)

wurden ohne Preßzusätze kalt verpreßt (1 g Pillen, 20 bar) und bei 1100 °C auf einer Bornitridunterlage im Hochvakuumofen gesintert ($6,5 \times 10^{-4}$ Pa, 2×12 h). Ein Teil der Proben wurde, um dichte Proben zu erhalten, in einer wassergekühlten Kupferkokille unter Argon im Lichtbogen geschmolzen und anschließend bei 1100 °C 12 h getempert. Die Edelmetall-hältigen Proben wurden bei 1700 °C im Hochvakuumofen auf Bornitrid geschmolzen. In allen Fällen ergaben sich scharfe Röntgenogramme.

Die Gitterparameter wurden mit einem Least-Squares-Extrapolations-Verfahren (Programm GITTER, M. Holocher-Ertl, Universität Wien, adaptiert von H. Boller 1976) aus Debye-Scherrer-Aufnahmen bzw. Diffraktometeraufnahmen ($\text{CrK}\alpha$, $\text{CuK}\alpha$, $\text{CoK}\alpha$) ermittelt. Die Atomverteilung wurde durch den Vergleich der geschätzten Intensitäten mit Intensitätsrechnungen, bzw. durch Least-Squares-Verfeinerung der Pulverdiffraktometer-Intensitäten (Ausmessung der Intensitäten mittels Polarplanimeter) gewonnen (Programm ILS-5, Version Mereinert 1975, adaptiert von H. Boller 1976, Universität Wien). Überlappende Peaks wurden, in Gruppen zusammengefaßt, gemeinsam verfeinert.

Zur genauen Bestimmung der Ta/Co-Konzentration in den τ -(Ta,Co)₂₃B₆-Proben (0,5 μ feinpoliert) wurden Messungen mit einer Mikrosonde durchgeführt.

Meßbedingungen: Mikrosonde ARL. Anregungsspannung 20 kV, Abnahmewinkel: 52,5°, Analysatorkristall LiF, Reinstandards Ta,Co; Meßzeit jeweils 40 s.

Für die aus jeweils fünf Messungen gemittelten Werte wurden Untergrund-, Totzeit-, Absorption-, Atomnummern- und Sekundärfluoreszenzkorrektur durchgeführt (Elektronenstrahl-Mikrosonden-Korrekturprogramm des Inst. für Analytische Chemie der Universität Wien von H. H. Weinke et al.⁵).

Da eine zuverlässige direkte Borbestimmung kaum durch derartige Messungen möglich ist, wurde der Borgehalt (3,80 Gew%) vorgegeben. Der mittlere Meßfehler betrug 2%.

Ergebnisse und Diskussion

I. Die τ -Phase Ta₁₋₂Co₂₂₋₂₁B₆

Pulverdiagramme von Probenansätzen im Co-reichen Teil des Dreistoffs Ta—Co—B zeigten für die von Stadelmaier et al.¹ als τ -Phase beschriebene Verbindung Ta₂Co₂₁B₆ einen kleinen Homogenitätsbereich.

Zur Kontrolle der Ta/Co-Konzentration — in Hinblick auf den geringen Ta-Gehalt bzw. auf Co-Verluste auf Grund des hohen Co-Dampfdrucks bei der Probenherstellung — wurden Mikrosondenmessungen durchgeführt.

Aus dem Verlauf der ermittelten Gitterparameter in Abhängigkeit von der durch die Mikrosondenanalyse bestimmten Ta-Konzentration ergibt sich ein Homogenitätsbereich, dessen Ta-reichste Zusammensetzung in Übereinstimmung mit Stadelmaier et al. etwa der Formel Ta₂Co₂₁B₆ entspricht (siehe Abb. 1).

Die aus Pulvermischungen gesinterten Proben (Abb. 1) zeigen etwas

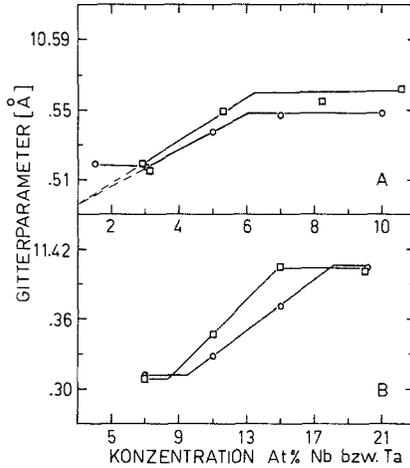


Abb. 1. Gitterparameter in Abhängigkeit von der Nb- bzw. Ta-Konzentration; A: \square Schmelzproben τ -(Ta,Co)₂₃B₆, \circ Sinterproben; B: \square τ -(Ta,Ru)₂₃B₆, \circ τ -(Nb,Ru)₂₃B₆

Tabelle 1. Gitterparameter der τ-Boride Ta₁₋₂Co₂₂₋₂₁B₆

| Einwaage in At% | | | Zusammensetzung bestimmt durch Mikrosonde, At% | | | Gitter- parameter Å | Gitterparameter der Sinterproben Å |
|--------------------|------|----|--|------|------|---------------------------|--|
| Ta | Co | B | Ta | Co | B | | |
| 1 | 79 | 20 | 3,1 | 73,1 | 23,8 | 10,515 ± 0,002 | |
| 1,5 | 78,5 | 20 | | | | | 10,519 ± 0,004 |
| 3 | 77 | 20 | 2,9 | 80,1 | 17,0 | 10,519 ± 0,004 | 10,515 ± 0,002 |
| 5 | 75 | 20 | 5,3 | 71,2 | 23,5 | 10,549 ± 0,003 | 10,538 ± 0,002 |
| 7 | 73 | 20 | 8,2 | 72,6 | 19,2 | 10,555 ± 0,004 | 10,547 ± 0,002 |
| 10 | 70 | 20 | 10,6 | 69,1 | 20,3 | 10,562 ± 0,003 | 10,548 ± 0,003 |
| 20 | 60 | 20 | | | | | 10,550 ± 0,004 |

geringere Gitterparameter, was auf eine eventuell noch unvollständige Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen ist. Der Ta-Gehalt dieser Proben konnte wegen ungenügender Dichte der Proben nicht mit der Mikrosonde kontrolliert werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Das Co-reichste τ-Borid weist (bei 1100 °C) somit das ungefähre Verhältnis Co/Ta = 22 auf, was etwa einer Besetzung der Positionen 4(a) mit Ta-Atomen entsprechen könnte. Doch zeigt die genaue

Tabelle 2. Intensitätsrechnungen für verschiedene Punktlagenbesetzungen (CrK α)

| hkl | $10^4 \sin^2 \Theta_{\text{beob}}$ $I(1)$ | $10^4 \sin^2 \Theta_{\text{ber}}$ $I(2)$ | $10^4 \sin^2 \Theta_{\text{ber}}$ $I(1)$ | $I(2)$ | $I(1)_{\text{beob}}$ | $I(2)_{\text{beob}}$ | $I(3)$ | $I(4)$ | $I(5)$ | $I(6)$ |
|-------|--|---|---|--------|----------------------|----------------------|---------|--------|--------|--------|
| 111 | — | — | 356 | 353 | 0 | 1 | 0,3 | 26,9 | 0,3 | 0,2 |
| 200 | 469 | 466 | 474 | 470 | 5 | 20 | 2,7 | 11,6 | 12,4 | 39,2 |
| 220 | 948 | 929 | 949 | 940 | 5 | 25 | 0,8 | 6,9 | 7,1 | 27,8 |
| 311 | — | — | 1304 | 1294 | 0 | 0 | 2,1 | 25,5 | 1,9 | 1,5 |
| 222 | — | — | 1423 | 1412 | 0 | 0 | 1,3 | 15,8 | 0,0 | 3,3 |
| 420 | 2364 | 2354 | 2371 | 2350 | 50 | 80 | 57,6 | 12,9 | 71,6 | 94,7 |
| 422 | 2841 | 2815 | 2846 | 2821 | 50 | 90 | 58,5 | 68,4 | 69,5 | 87,4 |
| 333 | 3204 | 3177 | 3201 | 3173 | 50 | 100 | { 82,8 | 92,8 | 73,9 | 59,1 |
| 511 | 3204 | 3177 | 3201 | 3173 | 100 | 100 | { 74,4 | 100,0 | 66,3 | 53,1 |
| 440 | 3797 | 3762 | 3794 | 3761 | 40 | 70 | 39,7 | 42,6 | 43,3 | 48,7 |
| 620 | 4751 | 4699 | 4743 | 4701 | 10 | 20 | 6,3 | 9,6 | 9,8 | 17,3 |
| 622 | 5216 | 5173 | 5217 | 5171 | 20 | 25 | 19,3 | 3,8 | 23,8 | 32,1 |
| 642 | — | 6579 | 6640 | 6581 | 5 | 20 | 2,1 | 5,4 | 5,5 | 15,2 |
| 800 | 7593 | 7523 | 7588 | 7522 | 10 | 25 | 14,8 | 15,6 | 15,9 | 18,0 |
| 644 | 8063 | 7992 | 8063 | 7992 | — | 60 | { 31,9 | 8,1 | 36,9 | 46,9 |
| 820 | 8063 | 7992 | 8063 | 7992 | 40 | 140 | { 13,0 | 0,9 | 17,2 | 26,3 |
| 660 | 8537 | 8462 | 8537 | 8462 | 120 | 140 | { 100,0 | 97,7 | 100,0 | 100,0 |
| 822 | 8537 | 8462 | 8537 | 8462 | — | 30 | { 45,1 | 49,6 | 50,8 | 62,3 |
| 555 | 8889 | 8817 | 8893 | 8814 | 40 | 40 | 29,8 | 37,9 | 26,6 | 21,1 |

$I(1)$ 3 At% Ta in der τ -Phase, $I(2)$ 7 At% Ta, $I(3)$ 4 Ta in 8(c), $I(4)$ 4 Ta in 4(a), $I(5)$ 4 Ta und 4 Co in 8(c), $I(6)$ 8 Ta in 8(c).

Untersuchung der Pulverintensitäten, daß die 4 Ta-Atome auf einer 8(c) Position zu liegen kommen.

Zum Beweis sind in Tab. 2 die Intensitätsrechnungen ($\text{CrK}\alpha$) für die verschiedenen Punktlagenbesetzungen gegenübergestellt. Die relativ geringe Ta-Konzentration in $\text{TaCo}_{22}\text{B}_6$ läßt sich auch als ein durch Tantal stabilisiertes hypothetisches „ Co_{23}B_6 “ verstehen.

Aus dem Verlauf des Gitterparameters kann man einen ungefähren Parameter von etwa $10,495 \text{ \AA}$ für „ Co_{23}B_6 “ extrapolieren. Bei Extrapolation der Mischreihe $(\text{Co}, \text{Mn})_{23}\text{B}_6$ erhält man einen fast gleichen Wert ($10,503 \text{ \AA}$)³.

Tabelle 3. Gitterparameter der τ -Boride $(\text{Nb}, \text{Ta})_{2-4}\text{Ru}_{21-19}\text{B}_6$

| Einwaage in At% | | | Gitter- parameter in Å | Einwaage in At% | | | Gitter- parameter in Å |
|--------------------|----|----|---------------------------------------|--------------------|----|----|---------------------------------------|
| Ta | Ru | B | | Nb | Ru | B | |
| 7 | 72 | 21 | $11,309 \pm 0,002$ | 7 | 72 | 21 | $11,313 \pm 0,003$ |
| 11 | 68 | 21 | $11,347 \pm 0,002$ | 11 | 68 | 21 | $11,329 \pm 0,003$ |
| 15 | 64 | 21 | $11,404 \pm 0,005$ | 15 | 64 | 21 | $11,370 \pm 0,002$ |
| 20 | 59 | 21 | $11,397 \pm 0,002$ | 20 | 59 | 21 | $11,403 \pm 0,002$ |

II. Die τ -Boride $(\text{Nb}, \text{Ta})_{2-4}\text{Ru}_{21-19}\text{B}_6$

Kombinationen von Nb, Ta mit den Edelmetallen scheinen bisher nicht auf die Existenz von τ -Boriden untersucht worden zu sein. Diesbezügliche Probenansätze $(\text{Nb}, \text{Ta})-(\text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt})-\text{B}$ ergaben nur in den Kombinationen mit Ru das Auftreten neuer τ -Boride. Die Pulveraufnahmen dieser Verbindungen lassen sich einwandfrei mit einer kfz-Zelle indizieren. Gitterparameter, Intensitäten und Auslöschungen beweisen die enge Verwandtschaft mit dem Strukturtyp Cr_{23}C_6 .

Die Auswertung der *Debye-Scherrer*-Aufnahmen zeigte auch deutlich das Vorliegen eines Homogenitätsbereiches. Die Abschätzung dieses Bereiches auf Grund der Gitterparameter folgt aus Tab. 3 und Abb. 1.

Im Gegensatz zu $\text{Ta}_{1-2}\text{Co}_{22-21}\text{B}_6$ erstreckt sich dieser Bereich zu höheren Ta-Konzentrationen, entsprechend dem wesentlich kleineren und angepaßteren Radienverhältnis $r_{(\text{Nb}/\text{Ta})}/r_{\text{Ru}}$. Mit abnehmender Differenz der Elektronegativität der beteiligten Metallatome steigt aber auch die Tendenz zur statistischen Verteilung der Ta-Atome, was an Hand der Intensitäts-Least-Squares-Rechnung für $\text{Ta}_{3,1}\text{Ru}_{19,9}\text{B}_6$ in Tab. 4 gezeigt wird (R -Wert: 10,7%). Weiters sind in Tab. 4 auch die

Tabelle 4. Intensitätsrechnung für die τ -Boride (Ta,Nb)_{3,1}Ru_{10,9}B₆ (CuK α)

| hkl | $10^4 \sin^2 \delta_{\text{beob}}$ | | $10^4 \sin^2 \delta_{\text{ber}}$ | | $I(1)_{\text{heob}}$ | $I(1)_{\text{ber}}$ | $I(2)_{\text{beob}}$ | $I(2)_{\text{ber}}$ |
|------|------------------------------------|------|-----------------------------------|------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| | (1) | (2) | (1) | (2) | | | | |
| 111 | — | — | 137 | 139 | 0 | 0,2 | 0 | 0,0 |
| 222 | — | — | 552 | 554 | 0,5 | 2,8 | 0,5 | 1,2 |
| 420 | 916 | 921 | 922 | 925 | 14,5 | 13,2 | 7,5 | 10,2 |
| 422 | 1101 | 1106 | 1106 | 1109 | 17,60 | 14,8 | 9,8 | 9,7 |
| 333 | 1242 | 1248 | 1244 | 1248 | 66,8 | 66,9 | 58,6 | 58,6 |
| 511 | 1464 | 1470 | 1475 | 1479 | 11,6 | 12,8 | 9,1 | 7,0 |
| 442 | 1649 | 1654 | 1659 | 1664 | 7,5 | 7,5 | 9,1 | 9,5 |
| 600 | 1842 | 1841 | 1843 | 1849 | 3,1 | 0,5 | — | 1,0 |
| 620 | 1980 | 1979 | 1981 | 1988 | 9,9 | 4,8 | 7,9 | 3,7 |
| 533 | 2022 | 2028 | 2027 | 2034 | — | — | — | — |
| 622 | — | — | 2354 | 2358 | 1,5 | 1,6 | 3,8 | 6,5 |
| 551 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 711 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 640 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 644 | 3131 | 3144 | 3133 | 3143 | 7,2 | 9,2 | 5,9 | 6,3 |
| 820 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 660 | 3320 | 3332 | 3318 | 3328 | 29,7 | 27,6 | 23,1 | 26,5 |
| 822 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 555 | 3453 | 3465 | 3456 | 3467 | 17,4 | 10,7 | 15,0 | 7,0 |
| 840 | 3698 | 3701 | 3689 | 3698 | — | — | 8,5 | 5,8 |
| 911 | 3826 | 3837 | 3824 | 3837 | 9,1 | 9,8 | 13,5 | 8,0 |
| 842 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 844 | 4431 | 44 2 | 4424 | 4438 | — | — | — | — |
| 933 | 4571 | 4582 | 4562 | 4577 | 38,2 | 42,9 | 47,5 | 39,0 |
| 860 | — | — | 4615 | 4618 | — | — | — | — |
| 1000 | — | — | 4615 | 4618 | — | — | — | — |

$I(1)$ Intensitäten des Ta-hältigen τ -Borides; $I(2)$ Intensitäten des Nb-hältigen τ -Borides, siehe auch Tab. 5.

beobachteten Intensitäten der τ -Phasen mit anderer Zusammensetzung angeführt. Aus Tab. 5 und 6 gehen Verteilung der Atome auf die Punktlagen und die Abstände hervor.

Die bevorzugte Besetzung der Position 8(c) durch Ru sowie die mehr oder weniger statistische Verteilung der Ta-Atome auf die Punktlagen 32(f) und 48(h) stellen ganz ähnliche Verhältnisse dar, wie

Tabelle 5. Punktlagenbesetzung für τ -Ta_{3,1}Ru_{19,9}B₆

| | | | | | |
|--------------|----|-------|-------|-------|--------|
| 4 Ta | in | 0 | 0 | 0 | 4 (a) |
| 1 Ta + 7 Ru | in | 1/4 | 1/4 | 1/4 | 8 (c) |
| 4 Ta + 28 Ru | in | 0,390 | 0,390 | 0,390 | 32 (f) |
| 4 Ta + 44 Ru | in | 0,0 | 0,171 | 0,171 | 48 (h) |
| 24 B | in | 0,275 | 0 | 0 | 24 (e) |

Tabelle 6. Abstände für τ -Ta_{3,1}Ru_{19,9}B₆

| Zentrum | Ligand | Abstand (Å) |
|---------------|---------------|-------------|
| 4 (a) Ta | 48 (h) Ta, Ru | 2,75 |
| 8 (c) Ta, Ru | 32 (f) Ta, Ru | 2,76 |
| 32 (f) Ta, Ru | 32 (f) Ta, Ru | 2,50 |
| | 48 (h) Ta, Ru | 2,87 |
| | 24 (e) B | 2,20 |
| 48 (h) Ta, Ru | 24 (e) B | 2,27 |

sie kürzlich auch an der Gruppe von τ -Boriden Ir_x(Cr, Mn, Fe, Co)_{23-x}B₆ nachgewiesen wurden⁴.

Die beiden neuen τ -Boride (Nb, Ta)₂₋₄Ru₂₁₋₁₉B₆ wurden auch im Hinblick auf Supraleitfähigkeit geprüft. Es konnte allerdings keine Supraleitung > 4 K festgestellt werden.

Dank

Herrn Prof. H. R. Kirchmayer, Inst. f. Exp. Physik, TU Wien, und insbesondere Herrn Dr. Hilscher sei für die Messungen der Supraleitfähigkeit herzlich gedankt.

Besonderer Dank gebührt auch Herrn Dr. H. Endter, Degussa Hanau, für die freundliche Bereitstellung der Edelmetalle.

Herrn Prof. Dr. J. F. K. Huber, Inst. f. Analyt. Chemie, Universität Wien, besonders aber Herrn Dr. H. Weinke danken wir für die Mikrosondenuntersuchungen.

Literatur

- ¹ *H. H. Stadelmaier* und *G. Hofer*, *Metall* **18**, 460 (1964).
- ² *H. W. Lavendel*, *Planseeber. f. Pulvermetallurgie* **9** (1961), 80/95.
- ³ *A. Burdese*, *G. Pradelli* und *C. Gianoglio*, *Met. Ital.* **12**, 487 (1977).
- ⁴ *P. Rogl* und *H. Nowotny*, *Mh. Chem.* **104**, 1325 (1973).
- ⁵ *H. H. Weinke*, *H. Malissa*, *F. Kluger* und *W. Kiesel*, *Mikrochim. Acta* (Wien), Suppl. **5**, 233 (1974).