

## Nitride

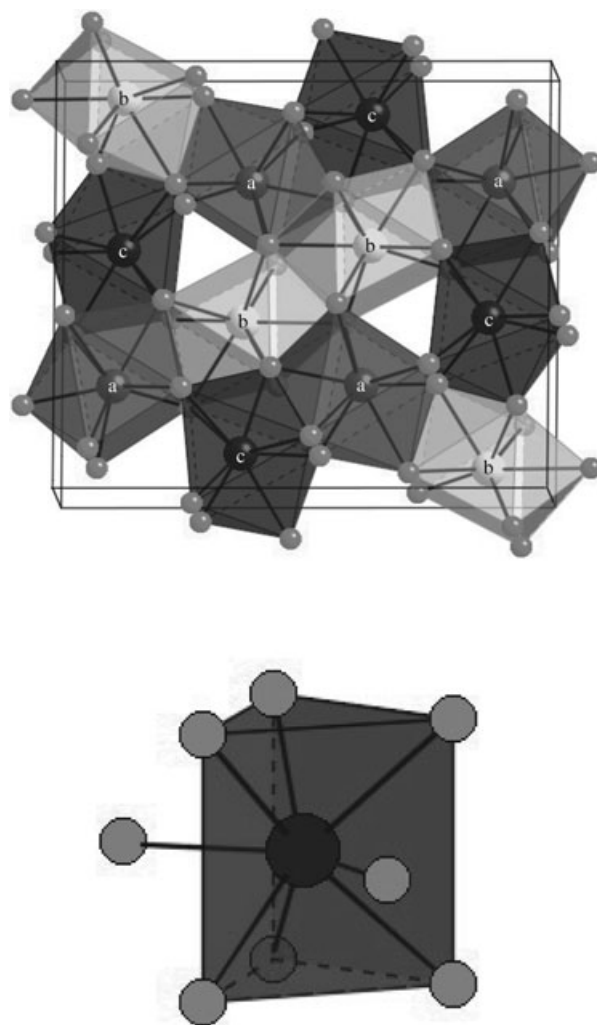
## Synthesen bei hohem Druck und hoher Temperatur führen zu neuen Phasen von Tantal(v)-nitrid und Wolfram(vi)-nitrid

Peter Kroll,\* Timon Schröter und Martina Peters

Fortschritte in der Instrumentation der Diamantstempelpresse und der Vielstempelpresse haben in den vergangenen Jahren zur Synthese zahlreicher zuvor unbekannter Nitride unter Hochdruck-/Hochtemperatur-Bedingungen geführt.<sup>[1–3]</sup> So bildet sich  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit Spinellstruktur bei Drücken oberhalb von 15 GPa und Temperaturen um 2000 K,<sup>[4]</sup> und ein isotypes  $\gamma$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  entsteht bei 12 GPa und 1000–1200 °C.<sup>[5]</sup> Bei 11 GPa und 1500 °C bildet sich  $\gamma$ - $\text{P}_3\text{N}_5$ .<sup>[6]</sup>  $\text{Hf}_3\text{N}_4$ , von dem zuvor noch keine Modifikation bekannt gewesen war, wurde bei 2800 K und 18 GPa synthetisiert und hat eine dem  $\text{Th}_3\text{P}_4$  analoge Struktur. Ein isotypes  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  bildet sich bei Drücken zwischen 15.6 und 18 GPa sowie Temperaturen zwischen 2500 und 3000 K.<sup>[7]</sup> Das Nitrid eines Edelmetalls, ein PtN mit Sphaleritstruktur, konnte erstmals bei  $p > 50$  GPa und  $T > 2000$  K hergestellt werden.<sup>[8]</sup> Erst kürzlich wurde bei  $T > 2000$  K und  $p > 110$  GPa polymerer Stickstoff mit kubischer Kristallstruktur synthetisiert.<sup>[9]</sup> Alle genannten binären Nitride konnten abgeschreckt und unter Normalbedingungen untersucht werden; nur die reine Stickstoffphase zersetzte sich bei Druckverminderung. Einige der so hergestellten Nitride haben vermutlich oder tatsächlich ungewöhnliche mechanische,<sup>[10]</sup> optische<sup>[9]</sup> oder elektronische<sup>[11]</sup> Eigenschaften. Die hier vorgestellte Arbeit beschäftigt sich mit der Suche nach neuen binären Nitriden von Tantal und Wolfram; sie umfasst die Berechnung der Kristallstrukturen von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II,  $\text{WN}_2$ -I und  $\text{WN}_2$ -II sowie die Abschätzung des Temperatur-Druck-Bereichs, in dem sich diese neuen Verbindungen synthetisieren lassen.

Das binäre Tantal-Stickstoff-Phasendiagramm reicht von festen Lösungen von Stickstoff in dichtest gepacktem Tantal über Phasen mit einem Ta/N-Verhältnis von 1:1 und weiteren stickstoffreichen Phasen bis hin zum Tantal(v)-nitrid,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ .<sup>[12]</sup> Erst kürzlich wurde ein neues Tantalnitrid der Zusammensetzung  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  mit Bixbyitstruktur durch plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung hergestellt.<sup>[13]</sup> Die von uns berechnete Kristallstruktur der orthorhombischen Modifikation von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  (Raumgruppe  $Cmcm$ ) stimmt hervorragend mit experimentellen<sup>[14,15]</sup> und zuvor berechneten Daten<sup>[16,17]</sup> überein. Das Volumen dieser Grundzustandsmodifikation, die zwei Arten von verzerrten  $\{\text{TaN}_6\}$ -Oktaedern aufweist, beträgt  $104.28 \text{ \AA}^3$  pro Formeleinheit  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ . Auf der Suche nach möglichen Hochdruckmodifikationen von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  fanden wir drei, die eine dichtere Atompackung

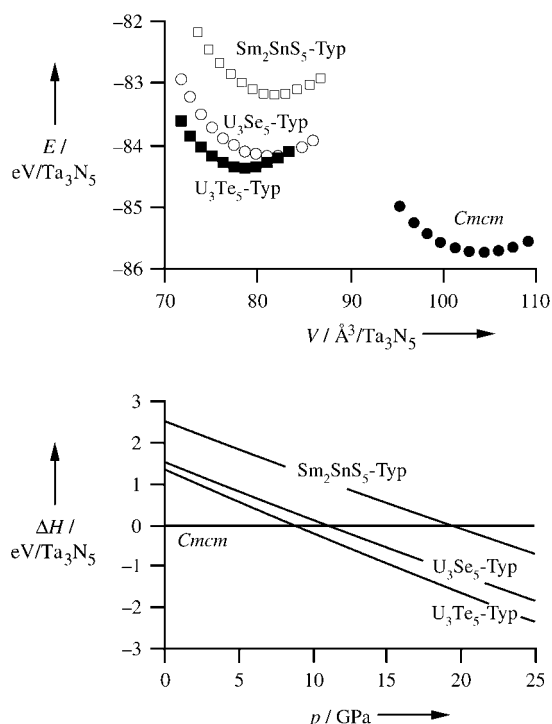
und eine höhere mittlere Koordination von Tantal aufweisen und somit die Druck-Koordinations-Regel erfüllen:<sup>[18]</sup> eine Struktur vom  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ -Typ mit sowohl sechs- als auch achtfach durch Stickstoffatome koordinierten Tantalatomen,<sup>[19]</sup> eine vom  $\text{U}_3\text{Se}_5$ -Typ mit sieben- und achtfach koordinierten Tantalatomen<sup>[20]</sup> sowie eine, die isostrukturell zum  $\text{U}_3\text{Te}_5$  ist und als die wahrscheinlichste gelten kann.<sup>[21]</sup> Die orthorhombische Struktur (Raumgruppe  $Pnma$ ) dieser Modifikation zeigt drei kristallographisch unterschiedliche Tantalatome, jedes achtfach durch Stickstoffatome koordiniert (Abbildung 1). Die Koordination ähnelt somit sehr der von Hafnium im kubischen  $\text{Hf}_3\text{N}_4$ , das allerdings durch eine Verknüpfung von  $\{\text{HfN}_8\}$ -Bisdisphenoiden aufgebaut wird,<sup>[7]</sup> während die  $\{\text{Ta}_8\}$ -Polyeder zweifach überdachte Prismen sind. Die Energiedifferenz des  $\text{U}_3\text{Te}_5$ -Typs von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  relativ zur orthorhombischen Grundzustandsstruktur beträgt  $+1.36 \text{ eV/Ta}_3\text{N}_5$ , und das Volumen beläuft sich auf  $78.40 \text{ \AA}^3/\text{Ta}_3\text{N}_5$ . Dies entspricht einer Kontraktion um nahezu 26%.<sup>[22]</sup>



**Abbildung 1.** Der  $\text{U}_3\text{Te}_5$ -Typ von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II. Oben eine Polyederdarstellung der Struktur, die drei kristallographisch unterschiedliche Ta-Atome (große Kreise, a–c) in sehr ähnlicher lokaler Umgebung aufweist (kleine Kreise: N-Atome; eine Elementarzelle ist angedeutet). Eine repräsentative Ta-Umgebung, ein zweifach überdachtes Prisma, ist unten dargestellt (großer Kreis: Ta, kleine Kreise: N).

[\*] P. Kroll, T. Schröter, M. Peters  
Institut für Anorganische Chemie  
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen  
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)  
Fax: (+49) 241-809-2288  
E-mail: peter.kroll@ac.rwth-aachen.de

Die Ergebnisse unserer Energie-Volumen-Berechnungen und das daraus resultierende Enthalpie-Druck-Phasendiagramm für  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  sind in Abbildung 2 dargestellt. Hieraus kann man ablesen, dass der *Cmcm*-Grundzustand bis 9 GPa

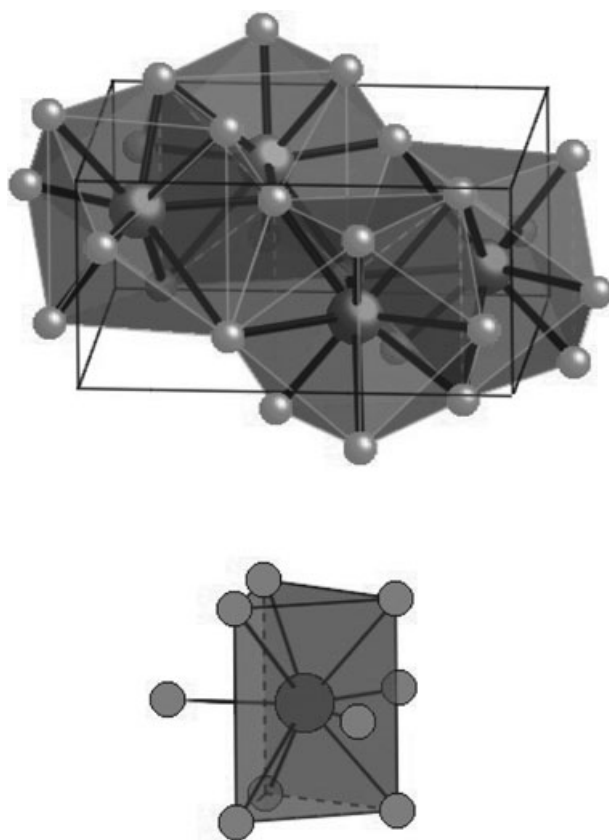


**Abbildung 2.** Energie( $E$ )-Volumen( $V$ )-Diagramm (oben) und Enthalpie( $\Delta H$ )-Druck( $p$ )-Diagramm (unten) für verschiedene Strukturen von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ .

die stabilste  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Modifikation ist; darüber wird jedoch der  $\text{U}_3\text{Te}_5$ -Typ begünstigt. Bei Drücken oberhalb von 11 bzw. 19 GPa weisen zudem sowohl der  $\text{U}_3\text{Se}_5$ - als auch der  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ -Typ niedrigere Enthalpiewerte als der Grundzustand auf, allerdings bleiben sie stets ungünstiger als der  $\text{U}_3\text{Te}_5$ -Typ. Unter Vernachlässigung weiterer Beiträge zur Freien Enthalpie  $\Delta G$  durch die Entropie (d.h.  $\Delta G \approx \Delta H$ ) können wir somit die Bildung einer neuen Hochdruckmodifikation  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II aus dem Grundzustand  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -I bei 9 GPa vorhersagen (zur Definition von  $\Delta H$  siehe *Methoden*). Wir postulieren, dass diese Phasentransformation stattfindet, weil Entropieunterschiede zwischen Festkörpermodifikationen – obwohl sie sicherlich vorhanden sind und zu  $\Delta G$  beitragen – im Allgemeinen weit geringer sind als die Variationen der Enthalpie  $\Delta H$  innerhalb kleiner Druckbereiche.

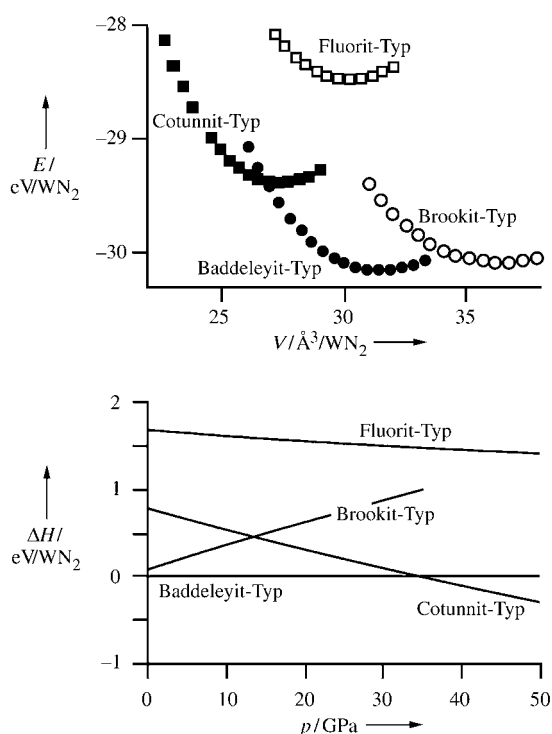
Schon vor langem wurde spekuliert, dass  $\text{WN}_2$  eine Struktur vom Fluorit-Typ annehmen müsste,<sup>[23]</sup> bisher allerdings konnte noch kein binäres Wolfram(vi)-nitrid analog zum bekannten Oxid  $\text{WO}_3$  hergestellt werden. Nur die Synthese stickstoffreicher dünner Filme der Zusammensetzung  $\text{WN}_x$  ( $x \approx 2$ ) über Gasphasenabscheidung bei tiefen Temperaturen ist bisher gelungen.<sup>[24,25]</sup> Unseren Berechnungen zufolge ist die Struktur von  $\text{WN}_2$ , wenn es in kristalliner Form existieren sollte, analog zu der von monoklinem Baddeleyit ( $\text{m-ZrO}_2$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ )<sup>[26]</sup>. Hierbei sind

die Wolframatome jeweils von sieben Stickstoffatomen in Form stark verzerrter, einfach überdachter Prismen umgeben. Wir fanden darüber hinaus nicht weniger als drei weitere Strukturen mit siebenfacher Koordination, alle mit ähnlicher Energie.<sup>[27]</sup> Von den erhaltenen Strukturen war allerdings die monokline Modifikation von  $\text{WN}_2$ -I ( $V = 31.39 \text{ \AA}^3/\text{WN}_2$ ) die mit der niedrigsten Energie.<sup>[28]</sup> Sie konkurriert mit einer Modifikation vom Brookit-Typ mit sechsfacher Koordination ( $+0.07 \text{ eV}/\text{WN}_2$ ), die allerdings ein deutlich größeres Volumen von  $36.13 \text{ \AA}^3/\text{WN}_2$  aufweist. Unsere Rechnungen zeigen nun, dass weder ein Fluorit- noch ein Pyrit-Typ als Hochdruckmodifikationen für  $\text{WN}_2$  infrage kommen. Der wahrscheinlichste Kandidat für eine solche Hochdruckphase von  $\text{WN}_2$  ist dagegen der Cotunnit-Typ ( $\alpha\text{-PbCl}_2$  (C23), Raumgruppe  $Pnma$ )<sup>[29]</sup>, in dem Wolfram neunfach durch Stickstoff koordiniert wird (Abbildung 3). Die  $\{\text{WN}_9\}$ -Polyeder lassen



**Abbildung 3.** Der Cotunnit-Typ von  $\text{WN}_2$ . Oben eine Polyederdarstellung der Struktur (eine Elementarzelle ist angedeutet); unten das dreifach überdachte Prisma des  $\{\text{WN}_9\}$ -Polyeders (Große Kreise: W, kleine Kreise: N).

sich sehr gut als dreifach überdachte Prismen beschreiben. Diese Struktur ist mehr als 13% dichter als die monokline Grundzustandsmodifikation ( $V = 27.29 \text{ \AA}^3/\text{WN}_2$ ) und ihre Energie um  $0.78 \text{ eV}/\text{WN}_2$  höher.<sup>[30]</sup> Energie-Volumen- und Enthalpie-Druck-Phasendiagramme für  $\text{WN}_2$  sind in Abbildung 4 gezeigt. Aus dem Enthalpie-Druck-Phasendiagramm lässt sich schließen, dass bis 34 GPa der Baddeleyit-Typ die stabilste Modifikation von  $\text{WN}_2$  ist; darüber sollte die Transformation in den Cotunnit-Typ  $\text{WN}_2$ -II erfolgen.



**Abbildung 4.** Energie( $E$ )-Volumen( $V$ )-Diagramm (oben) und Enthalpie( $\Delta H$ )-Druck( $p$ )-Diagramm (unten) für verschiedene Strukturen von  $\text{WN}_2$ . Der Brookit-Typ von  $\text{WN}_2$  wird oberhalb von 35 GPa mechanisch instabil.

Wie können nun die Hochdruckphasen  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  und  $\text{WN}_2$  realisiert werden? Es ist im Prinzip möglich,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -I zu komprimieren und hierdurch den Phasenübergang zu  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II zu erzwingen. Analog könnte man bei  $\text{WN}_2$ -II vorgehen, wobei jedoch mit einer amorphen Probe geeigneter Zusammensetzung begonnen werden müsste. Die chemische Synthese in der Diamantstempelpresse beginnt üblicherweise mit Plättchen der reinen Metalle oder dem kaltgepressten Pulver des Metallmononitrids ( $\text{TaN}$  oder  $\text{WN}$ ). Diese Vorstufen werden dann in flüssigen Stickstoff, der als Druckmedium wirkt, eingebettet und nachfolgend bis zum Erreichen des gewünschten Druckes gepresst. Da die Ausgangsmaterialien elektrische Leiter sind, können sie mit energiereichem Laserlicht auf sehr hohe Temperaturen erhitzt werden, um so die Phasentransformation zu aktivieren. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich die Festkörperphasen bei höheren Temperaturen unter Bildung von Stickstoff zersetzen können. So ist gut bekannt, dass sich  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  ab etwa 1000 °C bei Normaldruck unter Bildung von gasförmigem Stickstoff über eine Serie von Phasen intermediärer Zusammensetzung schließlich zu  $\text{TaN}$  zersetzt.<sup>[31,32]</sup>

Um die Bedingungen für die chemische Synthese einer neuen Hochdruckmodifikation vorherzusagen, ist es daher notwendig, das Gleichgewicht der Reaktionen  $3\text{TaN} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{Ta}_3\text{N}_5$  und  $\text{WN} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{WN}_2$  in Abhängigkeit sowohl vom Druck als auch von der Temperatur zu berechnen. Zu diesem Zweck berechnen wir im ersten Schritt die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  als Funktion des Druckes innerhalb der Dichtefunktionaltheorie bei 0 K. Für die Produkte ist dies

bereits geschehen (siehe oben) und muss nun noch für die Ausgangsmaterialien erfolgen. Der CoSn-Typ von  $\epsilon$ - $\text{TaN}$  stellte sich als die energieärmste  $\text{TaN}$ -Modifikation heraus. Den Übergangsdruck der Transformation in den WC-Typ von  $\vartheta$ - $\text{TaN}$  berechnen wir zu 8 GPa. Dies ist mit den Ergebnissen von Versuchen mit Schockwellen vergleichbar, bei denen  $\epsilon$ - $\text{TaN}$  bei  $T < 1800$  °C und Drücken zwischen 1 und 3 GPa in  $\vartheta$ - $\text{TaN}$ , bei Temperaturen über 1800 °C und ähnlichen Drücken jedoch in das defektreiche  $\delta$ - $\text{TaN}$  (NaCl-Typ) transformiert.<sup>[33,34]</sup> Als Referenzphase für Stickstoff wählen wir wie in vorhergehenden Studien  $\epsilon$ - $\text{N}_2$ .<sup>[11]</sup> Den Berechnungen bei 0 K zufolge bildet sich polymerer Stickstoff (cg-N) bei  $p > 55$  GPa. Experimentell wird die Bildung der kubischen Phase bei  $T > 2000$  K und  $p > 110$  GPa beobachtet.<sup>[9]</sup> Mithilfe all dieser Informationen können wir nun zunächst  $\Delta H$  abschätzen, wobei wir feststellen, dass die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  unter diesen Bedingungen sowohl für  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -I ( $-1.46$  eV/ $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ) als auch für  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II ( $-0.10$  eV/ $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ) negativ ist.

In gleicher Weise verfahren wir für das Wolfram-Stickstoff-System. Der NiAs-Typ von  $\text{WN}$  erweist sich dabei als Grundzustandsmodifikation, und bis 100 GPa finden wir keine weitere Hochdruckmodifikation von  $\text{WN}$ . Der Rechnung zufolge bildet sich dann  $\text{WN}_2$ -I ebenfalls exotherm, mit  $\Delta H = -0.24$  eV/ $\text{WN}_2$ .  $\text{WN}_2$ -II hat allerdings einen positiven Wert von  $\Delta H$ :  $+0.53$  eV/ $\text{WN}_2$ . Zur Stabilisierung dieser Phase gegen Zersetzung ist ein beträchtlicher Druck nötig, den wir auf etwa 4 GPa schätzen.<sup>[35]</sup> Wir weisen zudem darauf hin, dass  $\Delta H$  für  $\text{WN}_2$ -I pro Atom(!) betrachtet signifikant kleiner ist als  $\Delta H$  für  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -I. Dies mag ein Hinweis auf den Grund für die enormen Schwierigkeiten bei der bislang erfolglosen Synthese einer kristallinen Modifikation von  $\text{WN}_2$  unter Normalbedingungen sein.

Bei hohen Temperaturen wird die Bildung von gasförmigem Stickstoff einen wesentlich größeren Beitrag zur Freien Bildungsenthalpie  $\Delta G$  liefern als die Entropieunterschiede zwischen den Festkörperphasen.<sup>[36]</sup> Wir können daher in einer Näherung erster Ordnung einen Ansatz gemäß Gleichung (1)

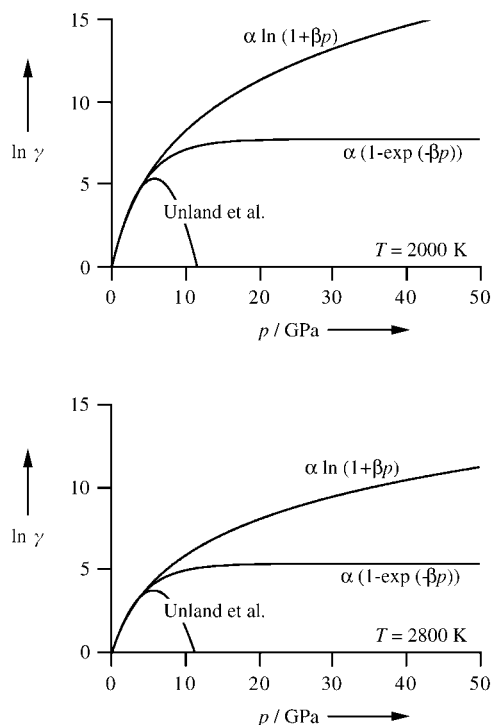
$$\Delta G(p, T) = \Delta_{\text{sol}} H(p) + \Delta_{\text{gas}} G(p, T) \quad (1)$$

zur Berechnung der Freien Bildungsenthalpie aufstellen. In dieser Gleichung ist  $\Delta_{\text{sol}} H(p)$  bereits bestimmt. Die Freie Enthalpie eines realen Gases als Funktion des Druckes und der Temperatur ist durch Gleichung (2) gegeben. Hierbei ist  $f$

$$\Delta_{\text{gas}} G(p, T) = \Delta_{\text{gas}} G^0(p = 1 \text{ bar}, T) + RT \ln(f/(1 \text{ bar})) \quad (2)$$

die Fugazität. Der erste Term der rechten Seite der Gleichung,  $\Delta_{\text{gas}} G^0(p = 1 \text{ bar}, T)$ , ist für Stickstoff im Bereich von 300–4000 K sehr gut bekannt und findet sich in thermochemischen Tabellen wieder.<sup>[37]</sup> Die Verwendung der Fugazität anstelle des Druckes im zweiten Term ist bereits bei niedrigen Drücken zwingend notwendig, um für Stickstoff die Abweichung vom Verhalten eines idealen Gases adäquat zu beschreiben. Druck  $p$  und Fugazität  $f$  sind durch die Gleichung  $f = \gamma p$  über den Fugazitätskoeffizienten  $\gamma$  verknüpft. Ist  $\gamma = 1$ , so verhält sich das Gas ideal. Eine ausführliche Zusammenstellung der experimentellen Daten für Stickstoff, vom Schmelzpunkt bis 2000 K und für Drücke bis zu 1 GPa,

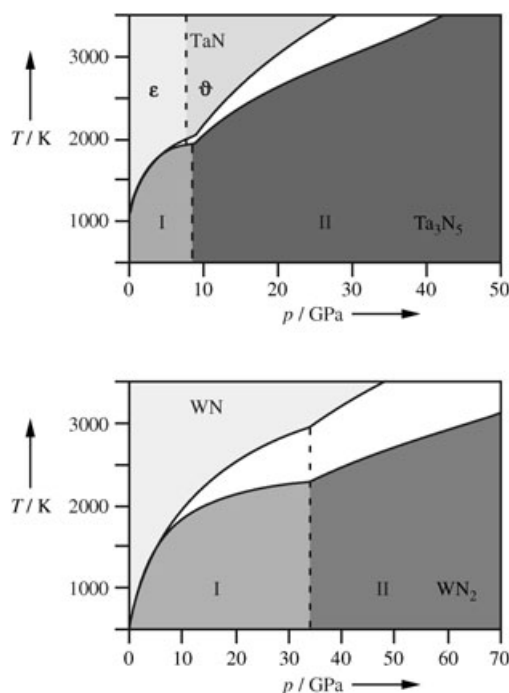
findet sich bei Jacobsen et al.<sup>[38]</sup> Zur Abschätzung von  $\gamma$  oberhalb dieses Druckbereiches verwenden wir zwei unterschiedliche Extrapolationen: eine eher konservative und eine aggressivere Approximation. Beide Abschätzungen bilden untere und obere Grenzen für die Fugazität von Stickstoff bei hohen Drücken (für Details der beiden verwendeten funktionalen Formen siehe *Methoden*). Abbildung 5 zeigt die



**Abbildung 5.** Logarithmus des Fugazitätskoeffizienten ( $\ln \gamma$ ) als Funktion des Druckes in beiden Extrapolationen, die in dieser Arbeit Verwendung finden; zum Vergleich auch die Virialentwicklung von Unland et al. Die gewählte Temperatur ist typisch für kürzlich erfolgte Nitridsynthesen.<sup>[6,7]</sup> Der (unphysikalische) Abfall des Fugazitätskoeffizienten bei hohen Drücken in der Virialentwicklung von Unland et al. ist durch die explizite Form der Funktion bedingt.

beiden in dieser Arbeit verwendeten Extrapolationen der Fugazitätskoeffizienten gemeinsam mit dem Virialansatz von Unland et al., der ebenfalls auf den experimentellen Daten beruht, aber nur eine Beschreibung von  $\gamma$  bis zu einem Druck von 2 GPa ermöglicht.<sup>[39]</sup> Ein Wert von  $\ln \gamma = 20$ , der einer gegenüber dem Druck  $10^6$ -mal höheren Fugazität entspricht, soll nicht verwundern: Er entspricht den bekannten Eigenschaften von Stickstoff z. B. bei 300 K und 2 GPa.<sup>[38]</sup>

Die errechneten Phasengrenzen zwischen Mononitrid und vollständig oxidiertem Metallnitrid sind in den  $p,T$ -Phasendiagrammen für die Systeme Ta-N und W-N wiedergegeben (Abbildung 6). Bei 2800 K können wir die Bildung von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II in der Diamantstempelpresse – je nach verwendeter Extrapolation von  $\ln \gamma$  – bei Drücken oberhalb von 17 bzw. 25 GPa vorhersagen.  $\text{WN}_2$ -II kann man bei dieser Temperatur oberhalb von 31 bzw. 55 GPa synthetisieren. Bis etwa 34 GPa ist dagegen  $\text{WN}_2$ -I gegenüber  $\text{WN}_2$ -II bevorzugt – in diesem Druckbereich ist daher eine Bildung von  $\text{WN}_2$ -I anzunehmen.



**Abbildung 6.** Phasengrenzen zwischen TaN und  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  im Ta-N- $p,T$ -Phasendiagramm (oben) und zwischen WN und  $\text{WN}_2$  im W-N- $p,T$ -Phasendiagramm (unten). In beiden Abbildungen resultiert die untere Kurve aus der Verwendung der konservativen Extrapolation, die obere aus der aggressiveren Abschätzung für die Fugazität von Stickstoff. Gestrichelte Linien trennen Phasen gleicher Zusammensetzung. Die gefärbten Regionen stellen die Stabilitätsbereiche der jeweiligen Phasen dar. Das weiße Feld ist der Bereich der Unsicherheit zwischen konservativer und aggressiver Extrapolation.

Sind die neuen Hochdruckmodifikationen erst einmal synthetisiert, sollte es möglich sein, diese durch schnelles Abschrecken als metastabile Zustände abzufangen. Im Falle von  $\text{WN}_2$ -II ist die mögliche Zersetzung in WN und Stickstoff sicher ein weiteres schwierig zu lösendes Problem.<sup>[40]</sup> Nimmt man Stickstoff in den Rechnungen als ideales Gas an und setzt  $f=p$  (d. h.  $\gamma = 1$ ), ergibt sich der Druck, ab dem sich bei 2800 K  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II bilden sollte, zu 44 GPa. Unter diesen Annahmen wird sich bis zu einem Druck von 100 GPa kein  $\text{WN}_2$ -II bilden. Vergleichen wir diese Werte mit unserer Abschätzung des Druckes, der zur Bildung von  $\text{Hf}_3\text{N}_4$  bei 2800 K benötigt wird, 22 GPa,<sup>[41]</sup> so finden wir, dass es von Gruppe IV über V zu VI immer höherer Drücke zur vollständigen Oxidation des Metalles durch Stickstoff bedarf. Diesen Trend darf man auch im Experiment erwarten:  $\text{Hf}_3\text{N}_4$  bildet sich bereits bei 2800 K und 18 GPa, was die substantiellen Unterschiede zwischen Fugazität und Druck untermauert.<sup>[7]</sup>

Welche Eigenschaften kann man von den neuen Phasen erwarten? Die neuen Hochdruckmodifikationen  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II und  $\text{WN}_2$ -II werden nicht transparent sein. Bandstrukturrechnungen weisen sie als metallische Leiter aus, obwohl das einfache Zählchema mit  $\text{Ta}^{+5}$  und  $\text{W}^{+6}$  zusammen mit  $\text{N}^{3-}$  einen Halbleiter vermuten lässt. Die Grundzustandsmodifikationen weisen dagegen eine Bandlücke auf: 1.4 eV für  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -I und 0.4 eV für  $\text{WN}_2$ -I. Die neuen Phasen sind



Materialien mit sehr niedriger Kompressibilität: Wir berechnen den Bulkmodul  $B_0$  von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II zu 378 GPa, den des *Cmcm*-Grundzustandes  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -I zu 265 GPa und den von  $\text{WN}_2$ -I zu 318 GPa sowie von  $\text{WN}_2$ -II zu immerhin 408 GPa. Diese Werte von  $B_0$  sind deutlich höher als die des kubischen Siliciumnitrids  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  (300 GPa<sup>[4]</sup>) und des kubischen Hafniumnitrids  $\text{Hf}_3\text{N}_4$  (283 GPa<sup>[11]</sup>).

Die Hochdruckmodifikationen zeigen des Weiteren einen Trend zunehmender Länge der Metall-Stickstoff-Bindung bei höherer Koordination entsprechend dem Druck-Abstands-Paradoxon.<sup>[42]</sup> Die gemittelte Ta-N-Bindungslänge beträgt 2.10 Å (von 1.96 bis 2.28 Å) in  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -I und nimmt um 5 % auf 2.21 Å (2.05–2.31 Å) in  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II zu. In  $\text{WN}_2$ -I findet sich eine gemittelte W-N-Bindungslänge von 2.09 Å (1.87–2.22 Å), die auf 2.19 Å (2.06–2.42 Å) in  $\text{WN}_2$ -II ansteigt. Dieser strukturelle Trend spiegelt sich auch in der Wellenzahl der höchsten Raman-aktiven Schwingung wider: Diese verschiebt sich im Übergang von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -I zu  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II von 900 nach 830  $\text{cm}^{-1}$  und im Übergang von  $\text{WN}_2$ -I zu  $\text{WN}_2$ -II analog von 968 nach 797  $\text{cm}^{-1}$ .

Zusammenfassend sagen wir die neuen Modifikationen  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II,  $\text{WN}_2$ -I und  $\text{WN}_2$ -II voraus, die durch chemische Synthese bei hohen Drücken herstellbar sein sollten. Unsere Berechnung der Ta-N- und W-N-Phasendiagramme basiert auf einer Kombination quantenchemischer Berechnungen der Kristallstrukturen bei hohen Drücken und thermochemischer Rechnung unter Zuhilfenahme empirisch motivierter Abschätzungen für die Fugazität von Stickstoff. Die bekannte *Cmcm*-Modifikation von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -I wird sich den Rechnungen zufolge bei 9 GPa zu  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II transformieren. Verwendet man Stickstoff als Druckmedium und Reaktant, so lässt sich  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II aus dem Mononitrid TaN bei Drücken oberhalb von 17 bzw. 25 GPa und 2800 K synthetisieren.  $\text{WN}_2$ -II sollte bei dieser Temperatur ab 31 bzw. 55 GPa herstellbar sein. Für die Modifikation  $\{\text{WN}_9\}$  wird eine Struktur in Form dreifach überdachter Prismen erwartet und damit die höchste W-N-Koordination in der Kristallchemie. Die Hochdruckmodifikationen haben sehr große Bulkmodule, 378 GPa für  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -II und 408 GPa für  $\text{WN}_2$ -II. Man kann folgern, dass sich Stickstoff durch Druck aktivieren lässt und so in der Lage sein wird, Wolfram in seine höchste Oxidationsstufe ( $\text{W}^{\text{VI}}$ ) zu oxidieren. Experimentelle Studien zu den Ta-N- und W-N-Phasendiagrammen werden weitere wertvolle Informationen über die Fugazität von Stickstoff bei sehr hohen Drücken liefern.

## Methoden

Unsere Berechnungen der Kristallstrukturen basieren auf einer Implementierung der Dichtefunktionaltheorie im Programm VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package).<sup>[43–46]</sup> Wir verwenden die „generalized gradient approximation“ (GGA), um Energiedifferenzen und Bandstrukturen zu berechnen, und machen von Blöchls „Projector-augmented-Wave“ (PAW)-Methode Gebrauch.<sup>[47,48]</sup> Die „local density approximation“ (LDA) wird zum Vergleich herangezogen und wird darüber hinaus zur Berechnung der elastischen Eigenschaften und der Schwingungsfrequenzen eingesetzt. Die für die Metalle verwendeten Pseudopotentiale enthalten die d-Elektronen in der Valenzschale. Die Wellenfunktion wird in ebene Wellen entwickelt (Abschneideenergie ist 500 eV). Die Integration im rezi-

proken Raum erfolgt mit Hilfe diskreter  $k$ -Punkte, wobei berücksichtigt wird, dass die verwendeten Netze eine Konvergenz der Energie zu Werten kleiner als 1 meV pro Atom garantieren. Druck auf den Kristall wird durch Reduzierung des Volumens simuliert. Unter der Randbedingung eines konstanten Volumens werden dann alle Strukturparameter (Positionen und Gitterparameter) optimiert. Das Ergebnis ist ein Energie-Volumen-Diagramm, an das man gängige Zustandsgleichungen anpassen kann, um den Bulkmodul  $B_0$  und seine dimensionslose Ableitung  $B'$  zu bestimmen. Den Druck  $p$  berechnen wir über numerische Differentiation eines Spline-Fits an die  $E$ - $V$ -Daten. Hiermit ergibt sich die Enthalpie  $H$  über  $H = E + pV$ . Zur Verdeutlichung der Darstellung ist es angebracht, die Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  relativ zu einer Struktur (meist dem Grundzustand) anzugeben.

Die Extrapolationen der Fugazität von Stickstoff basieren auf den thermochemischen Daten, die von Jacobsen et al. zusammengestellt wurden,<sup>[38]</sup> und auf der Sechs-Parameter-Virialentwicklung für  $\ln \gamma$  von Unland et al.<sup>[39]</sup> Zunächst versuchten wir eine kontinuierlich fortgesetzte lineare Extrapolation für  $\ln \gamma$  ab 3 GPa. Dieser Ansatz entspricht dem von Ma et al.,<sup>[49]</sup> führt aber zu unrealistisch großen Werten für  $\ln \gamma$ . Die Wahl der schließlich verwendeten, bescheideneren funktionalen Formen ist durch deren Einfachheit und ihr sinnvolles Verhalten bei sehr hohen Drücken motiviert. Sie wurden an die Virialentwicklung angepasst und so fortgesetzt, dass nunmehr die experimentellen Synthesedrucke der kubischen Phasen von  $\text{Hf}_3\text{N}_4$  und  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  reproduziert werden.

Die konservative Abschätzung ist gegeben durch  $\ln \gamma_i = a_i(T)(1 - \exp(-\beta_i(T)p))$ , mit den Virialentwicklungen sowohl für  $a_i = a_1/T + a_2/T^2 + a_3/T^3$  als auch für  $\beta_i = \beta_0 + \beta_1/T + \beta_2/T^2$ . Die Koeffizienten lauten:  $a_1 = 14.0707$ ,  $a_2 = 2.40815$ ,  $a_3 = 0.86685$ ,  $\beta_0 = 0.29775$ ,  $\beta_1 = -0.09503$ ,  $\beta_2 = 0.00996$ . Die aggressivere Abschätzung lautet  $\ln \gamma_h = a_h/T \ln(1 + \beta_h p)$ . Die Koeffizienten lauten hier:  $a_h = 10.4583$ ,  $\beta_h = 0.3879$ . In beiden Ansätzen ist die Temperatur  $T$  in Einheiten von 1000 K und der Druck  $p$  in GPa einzusetzen.

Eingegangen am 17. Dezember 2004,  
veränderte Fassung am 18. Februar 2005  
Online veröffentlicht am 6. Juni 2006

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Nitride · Phasendiagramme · Tantal · Wolfram

- [1] P. F. McMillan, *Chem. Commun.* **2003**, 919–923.
- [2] R. Boehler, *Rev. Geophys.* **2000**, 38, 221–245.
- [3] V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, H.-K. Mao, Y. A. Timofeev, M. I. Eremets, *Hyperfine Interact.* **2000**, 128, 323–343.
- [4] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fiebig, P. Kroll, R. Böhler, *Nature* **1999**, 400, 340–342.
- [5] K. Leinenweber, M. O’Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3076–3078.
- [6] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2713–2716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2643–2645.
- [7] A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 185–189.
- [8] E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H. K. Mao, R. J. Hemley, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 294–297.
- [9] M. I. Eremets, A. G. Gavriluk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 558–563.
- [10] A. Zerr, M. Kempf, M. Schwarz, E. Kroke, M. Göken, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, 86–90.
- [11] P. Kroll, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 125501.
- [12] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, and Applications*, Noyes Publications, Westwood, NJ, **1996**.
- [13] A. Y. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3233–3239.

- [14] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 402, 47–57.
- [15] N. E. Brese, M. O'Keeffe, P. Rauch, F. J. DiSalvo, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 2229–2294.
- [16] C. M. Fang, E. Orhan, G. A. de Wijs, H. T. Hintzen, R. A. de Groot, R. Marchand, J. Y. Saillard, G. de With, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1248–1252.
- [17] Wir erhalten:  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ , Raumgruppe *Cmcm* (63),  $Z = 4$ ,  $a = 3.9053$ ,  $b = 10.3208$ ,  $c = 10.3488$  Å; Ta(1) 4 c, 0.0000, 0.1978, 0.2500; Ta(2) 4 c, 0.0000, 0.1333, 0.5596; N(1) 4 c, 0.0000, 0.7634, 0.2500; N(2) 8 f, 0.0000, 0.0470, 0.1194; N(3) 8 f, 0.0000, 0.3086, 0.0738.
- [18] A. Neuhaus, *Chimia* **1964**, 18, 93–103.
- [19] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 2672–2674.
- [20] P. T. Moseley, D. Brown, B. Whittaker, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 1816–1821.
- [21] O. Tougait, M. Potel, H. Noël, *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 356–361.
- [22] Wir erhalten:  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ , Raumgruppe *Pnma* (62),  $Z = 4$ ,  $a = 10.9982$ ,  $b = 2.9681$ ,  $c = 9.6070$  Å; Ta(1) 4 c, 0.1260, 0.2500, 0.4096; Ta(2) 4 c, 0.3671, 0.2500, 0.5773; Ta(3) 4 c, 0.3835, 0.2500, 0.2513; N(1) 4 c, 0.0245, 0.2500, 0.6093; N(2) 4 c, 0.0687, 0.2500, 0.2047; N(3) 4 c, 0.2616, 0.2500, 0.7773; N(4) 4 c, 0.2849, 0.2500, 0.0468; N(5) 4 c, 0.5746, 0.2500, 0.5800.
- [23] R. J. Meyer, F. Peters, L. Gmelin, E. Pietsch, M. Becke-Goehring, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., System-Nr. 54, Verlag Chemie, Berlin, **1933**, S. 153.
- [24] C. W. Lee, Y. T. Kim, S.-K. Min, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 3312–3314.
- [25] P.-C. Jiang, J. S. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2001**, 21, 616–621.
- [26] D. McCullough, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 507–511.
- [27] Die Raumgruppen sind jeweils orthorhombisch: *Pca*<sub>2</sub> und zweimal *Pbca*. Man kann die Strukturen durch die unterschiedlichen Verbindungsmuster der WN-Schichten unterscheiden, die durch siebenfach koordinierte W-Atome und vierfach koordinierte N-Atome gebildet werden. Eine der *Pbca*-Varianten geht aus der Brookitstruktur durch eine geringe Verschiebung der Hälfte der Anionen (displaziv) hervor.
- [28] Wir erhalten:  $\text{WN}_2$ , Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* (14),  $Z = 4$ ,  $a = 4.9249$ ,  $b = 4.9688$ ,  $c = 5.1989$  Å,  $\beta = 99.196^\circ$ ; W(1) 4 e, 0.2861, 0.0630, 0.2203; N(1) 4 e, 0.5706, 0.2609, 0.0208; N(2) 4 e, 0.0656, 0.3266, 0.3390.
- [29] P. P. Ewald, C. Hermann, *Strukturberichte*, Bd. 2, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1931**, S. 16.
- [30] Wir erhalten:  $\text{WN}_2$ , Raumgruppe *Pnma* (62),  $Z = 4$ ,  $a = 5.4424$ ,  $b = 3.1508$ ,  $c = 6.3658$  Å; W(1) 4 c, 0.2393, 0.2500, 0.1217; N(1) 4 c, 0.4716, 0.2500, 0.8466; N(2) 4 c, 0.3613, 0.2500, 0.4275.
- [31] J.-C. Gilles, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1968**, 266, 546–547.
- [32] R. Niewa, persönliche Mitteilung.
- [33] T. Mashimo, S. Tashiro, M. Nishida, K. Miyahara, E. Eto, *Physica B* **1997**, 239, 13–15.
- [34] G. Brauer, A. Skokan, A. Neuhaus, E. Mohr, *Monatsh. Chem.* **1972**, 103, 794–798.
- [35] Mit steigendem Druck verändert sich die Enthalpiedifferenz zwischen Mononitrid und Stickstoff einerseits und Strukturen, in denen das Metallatom höher als sechsfach koordiniert ist, andererseits kontinuierlich zugunsten der höher koordinierten Modifikationen. Im Falle von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -I beobachten wir dagegen ein Maximum von  $\Delta H$  bei 10 GPa.
- [36] Der kritische Punkt von  $\text{N}_2$  liegt bei 126 K und 3.44 MPa. Daher besteht fast im gesamten betrachteten Temperatur-Druck-Bereich kein Unterschied zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand.
- [37] M. W. Chase, *JANAF-Thermochemical Tables* **1998**, 9.
- [38] R. T. Jacobsen, R. B. Stewart, M. Jahangiri, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, 15, 735–909.
- [39] J. Unland, B. Onderka, A. Davydov, R. Schmid-Fetzer, *J. Cryst. Growth* **2003**, 256, 33–51.
- [40] Man benötigt etwa 4 GPa bei 0 K oder 8 GPa bei 1000 K, um die Phase  $\text{WN}_2$ -II gegen eine Zersetzung in Mononitrid und Stickstoff zu stabilisieren.  $\text{WN}_2$ -II ist jedoch mechanisch stabil gegen Verzerrungen, was aus den Werten der elastischen Konstanten gefolgert werden kann.
- [41] P. Kroll, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, S1235–S1244.
- [42] W. Kleber, K.-Th. Wilke, *Krist. Tech.* **1969**, 4, 165–199.
- [43] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558–561.
- [44] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251–14269.
- [45] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15–50.
- [46] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169–11186.
- [47] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953–17979.
- [48] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758–1775.
- [49] X. Ma, C. Li, F. Wang, W. Zhang, *CALPHAD* **2003**, 27, 383–388.