

Diese ternäre $\text{Cr}_3(\text{CN})_2$ -Phase ist isotyp mit einer Phase, die wir gemeinsam mit R a s s a e r t s im System Cr-V-C gefunden haben (9). Inzwischen ist es B o l l e r und N o w o t n y (10) gelungen, eine Reihe von weiteren isotypen Phasen zu synthetisieren, die neben Cr, V, C und N auch P und As enthalten.

Tabelle 3

Gitterabmessungen von Verbindungen vom aufgefüllten Re_3B -Typ (nach B o l l e r und N o w o t n y (10))

Verbindung	a, Å	b, Å	c, Å
V_3PC	3,119	9,758	7,531
V_2PN	3,101	9,840	7,419
V_3AsC	3,128	10,14	7,699
V_3AsN	3,130	10,18	7,590
VCr_2C_2	2,870	9,30	6,99
$\text{Cr}_3(\text{B}, \text{C})\text{C}$	2,870	9,260	6,982
$\text{Cr}_3\text{C}(\text{C}, \text{N})$	2,843	9,25 ₅	6,95 ₂
Cr_3PC	3,054	9,704	7,299
Cr_3PN	3,047	9,833	7,224
Cr_3AsC	3,057	10,21	7,470
(Re_3B)	2,890	9,313	7,258

Im System U-C-N, das in Abb. 8 dargestellt ist, sind die Urankarbid schon bei mäßigen Stickstoffdrücken gegen Stickstoff nicht stabil, sondern setzen sich zu Urankarbonitriden oder — bei höherem Stickstoffdruck — zu Uransesquinitrid U_2N_3 und Kohlenstoff um. Urankarbonitride besitzen Interesse als möglicher Kernbrennstoff, da die Urankarbonitride im Gegensatz zu Uranmonokarbid mit Kohlenstoff ko-

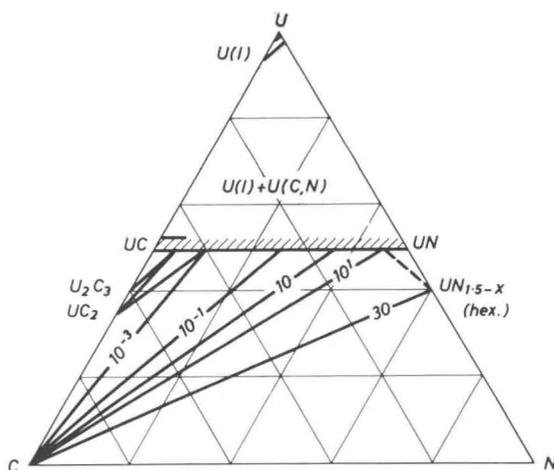


Abb. 8

Isothermer Schnitt durch das System U-C-N bei 1600 °C. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage vom Stickstoffdruck ist durch Maßzahlen für den Stickstoff-Gleichgewichtsdruck (in at) gekennzeichnete Konoden ausgedrückt

existent sind und auch chemisch beständiger sind als Uranmonokarbid. In der eigenen Arbeit konnten die Stabilitätsbereiche der Urannitride und des Urankarbonitrids bei hohen Temperaturen und bei hohem Stickstoffdruck abgegrenzt werden (11).

Durch Drucknitridierung von Molybdänpulver wurde das System Molybdän-Stickstoff (Abb. 9) einer eingehenden Untersuchung unterzogen (12). Die Phase Mo_2N zeigt eine beträchtliche Existenzbreite, die bei 1100 °C von 28,7 bis zu 34,5 At.-% N reicht. Im Gegensatz zur Ansicht Hägg's (13) und in Übereinstimmung mit E v a n s und J a c k (14) konnte festgestellt werden, daß die tetragonal kristallisierende Phase $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ keine Hochtemperatur-, sondern eine Tieftemperaturphase darstellt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen reichte der Stickstoffdruck (300 atü) nicht aus, um die stickstoffreichere Phase MoN darzustellen, die von H ä g g (13) und S c h ö n b e r g (15) durch Ammoniaknitridierung von Molybdänpulver erhalten worden war. Im Dreistoffsystem Mo-C-N allerdings können je nach Versuchsbedingungen die Phasen $\text{Mo}_2(\text{C}, \text{N})$ mit hexagonal dicht gepacktem Molybdänatom-Teilgitter, $\text{Mo}_3(\text{C}, \text{N})_2$ mit $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ -Struktur und ein hexagonales $\text{Mo}(\text{C}, \text{N})$ mit WC-Struktur beobachtet werden (16).

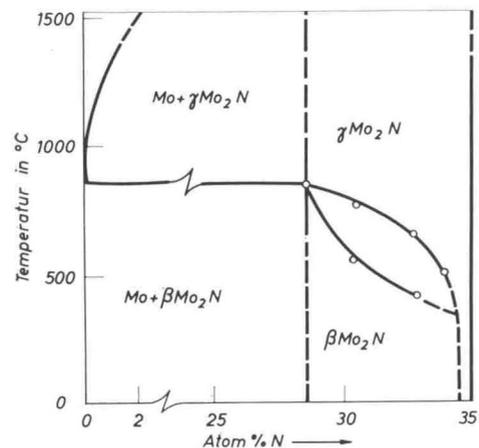


Abb. 9

Vorschlag für das Zustandsschaubild Mo-N im Bereich der Phasenumwandlung $\beta\text{-Mo}_2\text{N} \rightleftharpoons \gamma\text{-Mo}_2\text{N}$

In Abb. 10 sind die Ergebnisse der Arbeiten im System Si-C-N wiedergegeben (17). Die Löslichkeiten von Stickstoff in SiC und von Kohlenstoff in Si_3N_4 dürften sehr gering sein. Trotz der geringen Löslichkeit von Stickstoff in SiC (< 100 ppm) kann hexagonales $\alpha\text{-SiC}$ durch Begasung mit Stickstoff bei Drücken größer als 1 at und bei Temperaturen oberhalb 2200 °C in kubisches $\beta\text{-SiC}$ umgewandelt werden (18), (19). Die Farbe der ursprünglich grünen und transparenten $\alpha\text{-SiC}$ -Kristalle vertieft sich dabei nach schwarz. Die so gebildeten $\beta\text{-SiC}$ -Kristalle lassen sich durch Erniedrigung des Stickstoffdrucks unter 200 Torr bei Temperaturen zwischen 2200 °C und 2500 °C wieder quantitativ in hexagonales SiC vom Polytyp 6H rückverwandeln, wobei SiC seine ur-

spröngliche hellgrüne Farbe zurückerhält. Diese Hin- und Rückwandlung läßt sich an ein und derselben Probe beliebig oft wiederholen. Diese Beobachtung hat zu sehr eingehenden Forschungen geführt, die die Rolle der Verunreinigungen beim Polytypismus von Siliziumkarbid klären sollen. Außer Stickstoff scheinen Bor und Aluminium eine ähnliche stabilisierende Wirkung ausüben zu können.

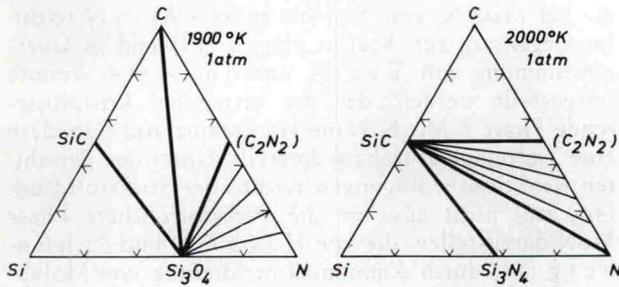


Abb. 10

Phasenfeldaufteilung im System Silizium-Kohlenstoff-Stickstoff

Diese stickstoffinduzierte Umwandlung α -SiC \rightleftharpoons β -SiC scheint für die Herstellung von SiC-Halbleitern mit sehr geringem thermischen Rauschen bei Raumtemperatur und für Anwendungstemperaturen bis zu 500 °C interessant zu sein. Außerdem zeigen SiC-Kristalle bei Stromdurchgang an p-n-Grenzflächen sehr intensive Elektroluminesenz.

β -SiC zeigt auf einem primitiven Schleifprüfstand (Abb. 11) eine gegenüber dem hexagonalen α -SiC schwach überlegene Schleifkraft (Abb. 12) und eine für Hochtemperaturanwendungen etwas günstigere Oxydationskinetik, die wahrscheinlich auf die Ausbildung einer homogenen, poren- und rißfreien SiO₂-Schutzschicht zurückzuführen ist (20).

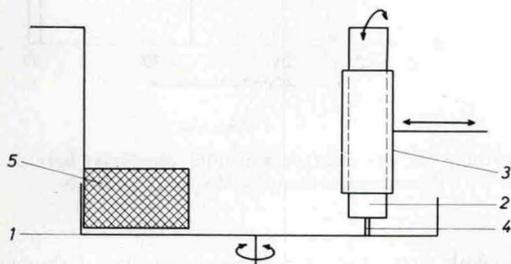


Abb. 11

Prüfstand zur Ermittlung der relativen Schleifkraft

Der Einfluß des Stickstoffdrucks auf die Phasenstabilität von Nitriden läßt sich bei chromhaltigen Nitriden besonders deutlich demonstrieren. Chrom bildet nämlich zwei Nitride, von denen das eine, das kubische CrN, unter Stickstoff-Normaldruck bis gegen 1100 °C beständig ist und sich oberhalb dieser Temperatur zum stickstoffärmeren Chromnitrid Cr₂N zersetzt. Dieses hexagonale Cr₂N schmilzt unter Stickstoffabgabe oberhalb 1500 °C. Unter Stickstoffdruck von 30 at ist CrN bis zu 1300 °C existent, unter

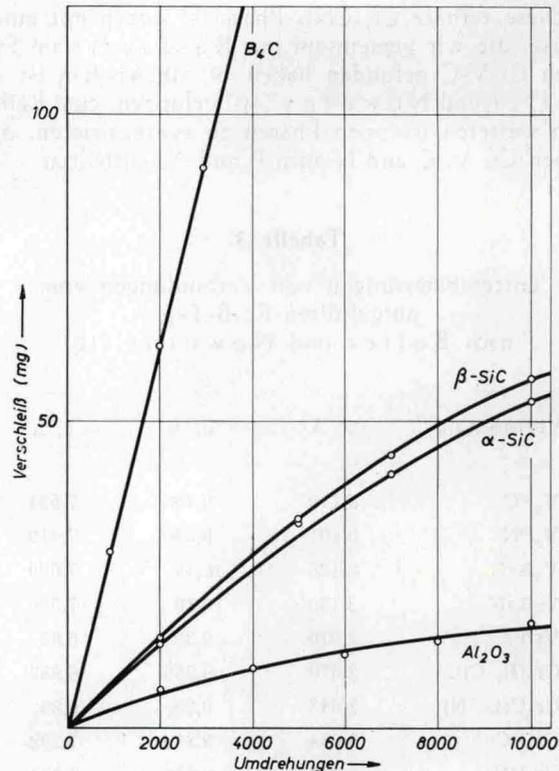


Abb. 12

Relative Schleifkraft von Korund, α -SiC, β -SiC und B₄C der Körnung 600

300 at Stickstoffdruck kann auch bei 1400 °C noch CrN erhalten werden. In den Systemen Cr-Ti-N, Cr-Hf-N und Cr-V-N herrscht lückenlose Mischbarkeit zwischen den isotypen Mononitriden. Abweichend davon wird im pseudobinären System CrN-ZrN eine Mischungslücke im festen Zustand beobachtet, die sich oberhalb 1500 °C und 1000 at Stickstoff schließen dürfte (21). Im System Cr-Mo-N (22) wird bei 1100 °C und 300 at N₂ lückenlose Mischbarkeit zwischen CrN und dem kubischen γ -Mo₂N (B1-Typ mit Stickstoff-Defektgitter) beobachtet. Wie aus Abb. 13 ersichtlich, nimmt der Stickstoffgehalt in der festen

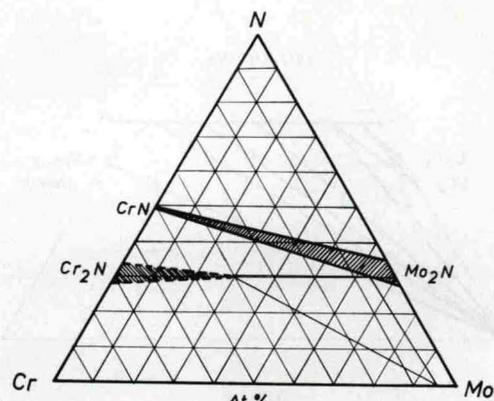


Abb. 13

Vorläufiges Zustandsdiagramm des Systems Mo-Cr-N bei 1100 °C und 300 at Stickstoffdruck