

Acta Cryst. (1961). **14**, 1289

Mischkristalle des Systems ZnSnAs_2 -InAs und des Systems ZnGeAs_2 -InAs. Von G. GIESECKE und H. PFISTER, *Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen*

(Eingegangen am 4. Mai 1961)

Die Halbleiter ZnSnAs_2 und ZnGeAs_2 gehören zu den Verbindungen der allgemeinen Art $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}C_2^{\text{V}}$, die man als ternäre Nachbildungen der $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ -Verbindungen auffassen kann, wobei die Zahl der Valenzelektronen pro Atom im Mittel unverändert gleich vier bleibt (Folberth & Pfister, 1956). Über die Struktur dieser Verbindungen ist bereits berichtet worden (Pfister, 1958; Folberth & Pfister, 1960). ZnGeAs_2 hat die tetragonale Chalkopyrit-Struktur (E-1, Typ), ZnSnAs_2 dagegen eine ungeordnete Zinkblende-Struktur, bei der die Zn- und Sn-Atome statistisch über das eine kubisch flächenzentrierte Teilgitter verteilt sind. Es existieren Mischkristalle dieser ternären Verbindungen mit der $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ -Verbindung InAs (Folberth, 1959). Die Kristallstruktur dieser Mischkristalle wurde nach dem normalen Debye-Scherrer-Verfahren untersucht (Cu $K\alpha$ -Strahlung). In Fig. 1 sind die Gitterkonstanten der Mischkristalle des Systems ZnSnAs_2 -InAs (Zinkblende-Struktur) aufgetragen. Für die Zusammensetzung der Proben sind jeweils die Werte der Einwaage angegeben, wobei die geringfügigen Verdampfungsverluste berücksichtigt wurden. Es besteht eine lückenlose Mischkristallreihe. Die Gitterkonstante ändert sich linear mit der Zusammensetzung der Mischkristalle, d.h. die Vegard'sche Additivitätsregel ist erfüllt. In Fig. 2 sind die Gitterkonstanten der Mischkristalle des Systems ZnGeAs_2 -InAs (Zinkblende- bzw. Chalkopyrit-Struktur) aufgetragen. Es

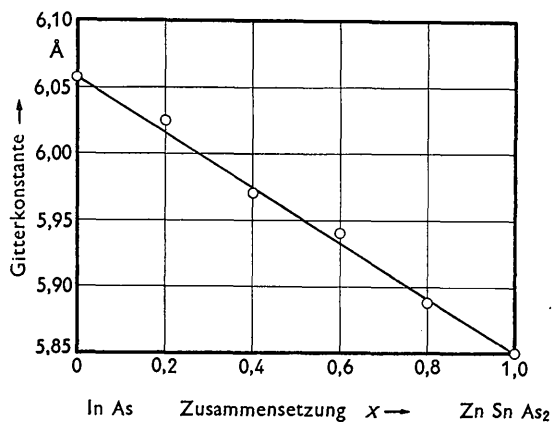


Fig. 1. Gitterkonstanten der Mischkristalle $(\text{Zn}_{x/2}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_{x/2})\text{As}$ x = Molenbruch $(\text{Zn}_{0,5}, \text{Sn}_{0,5})\text{As}$.

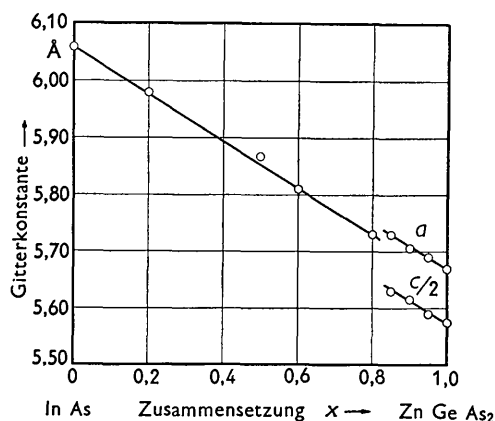


Fig. 2. Gitterkonstanten der Mischkristalle $(\text{Zn}_{x/2}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_{x/2})\text{As}$ mit Zinkblende- bzw. Chalkopyrit-Struktur.

besteht auch hier eine lückenlose Mischkristallreihe, wobei nun aber die Mischkristalle je nach Zusammensetzung entweder die Zinkblende-Struktur oder die Chalkopyrit-Struktur haben. Die Zinkblende-Struktur erstreckt sich bemerkenswerterweise über einen sehr weiten Bereich. Der Umschlag zur Chalkopyrit-Struktur erfolgt erst, wenn im Kationenteilgitter der Anteil der In-Atome kleiner als ein Fünftel wird. In Fig. 2 ist in dem Bereich der Mischkristallreihe, in dem die tetragonale Chalkopyrit-Struktur auftritt, neben der Gitterkonstanten a auch die halbe Gitterkonstante in der c -Richtung aufgetragen. Vom Strukturumschlag abgesehen, ändert sich auch in diesem System die Gitterkonstante der Mischkristalle linear mit der Zusammensetzung.

Für die Überlassung der Proben sind wir Herrn Dr. O. G. Folberth zu Dank verpflichtet.

Litteratur

- PFISTER, H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 221.
 FOLBERTH, O. G. (1959). *Z. Naturforsch.* **14** a, 94.
 FOLBERTH, O. G. & PFISTER, H. (1956). Vortrag am Int. Coll. Über 'Halbleiter und Phosphore', S. 474. Braunschweig: Vieweg.
 FOLBERTH, O. G. & PFISTER, H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 199.

Acta Cryst. (1961). **14**, 1289

The crystal structure of NbZn_2 . By C. L. VOLD, *U. S. Naval Research Laboratory, Washington 25, D. C., U. S. A.*

(Received 7 July 1961)

Recent investigations by Meussner & Goode (1960a, b) have established that four niobium-zinc compounds exist above 600 °C.: NbZn , Nb_2Zn_3 , NbZn_2 , and NbZn_3 . NbZn_3 has been shown to be isostructural with ordered AuCu_3 (Vold, 1960). The structure of the remaining

compounds are under investigation. This communication reports on the structure obtained for NbZn_2 .

Crystals of NbZn_2 were prepared by heating NbZn_3 in an evacuated silica capsule at 1045 °C. for $3\frac{1}{2}$ hours (within the liquid $\text{Zn} + \text{NbZn}_2$ phase field) and rapidly

cooled. The free zinc was removed by etching in a solution of NH_4OH and NH_4Cl . A chemical analysis of the crystals showed a zinc content of 58.5 wt.%, corresponding to the composition NbZn_2 . Vapor pressure measurements indicated no evidence of composition variation.

A single crystal of about 0.06 mm. diameter was selected from the crushed product and examined by the Weissenberg and precession methods. The unit cell was hexagonal, Laue symmetry of D_{6h} , with

$$a_0 = 5.05, c_0 = 16.32 \text{ \AA}.$$

The only systematic extinction was hhl for odd l ; the allowed space groups are therefore $P6_3/mmc$, $P6\bar{2}c$, or $P6_3mc$. The intensities of the $h0l$ reflections were measured with a proportional counter and $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The usual Lorentz and polarization corrections were applied, and a rough correction for absorption was also made, assuming the crystal to be spherical and using the correction of Evans & Ekstein (1952).

The atomic coordinates of the Laves phase MgNi_2 ($C36$ type) were used for a trial structure. A structure factor calculation supported the correctness of this model. The refinement of the coordinates and isotropic temperature factors was accomplished by the method of least-squares, assigning zero weight to the strongest reflections and to the unobserved reflections. Space group $P6_3/mmc$ was assumed for this refinement.

Table 1. Atomic coordinates, standard deviations and temperature factors

	x	z	σx	σz	B (\AA^2)
Nb_I (4e)	0	0.0920	—	0.0006	0.71
Nb_{II} (4f)	$\frac{1}{2}$	0.8408	—	0.0006	1.21
Zn_I (6g)	$\frac{1}{2}$	0	—	—	1.17
Zn_{II} (6h)	0.1717	$\frac{1}{2}$	0.0015	—	1.83
Zn_{III} (4f)	$\frac{1}{2}$	0.1220	—	0.0009	1.10

Examination of the structure factors for the most intense reflections, showed that the observed structure factors were smaller in magnitude than the corresponding calculated values. This discrepancy was attributed to extinction. Assuming secondary extinction only, the

observed structure factors were corrected using the method suggested by James (1954). The final reliability index was 0.168. The best values for the atomic coordinates and isotropic temperature factors are shown in Table 1. The observed and calculated structure factors are given in Table 2.

The average interatomic distances are as follows:

Zn-Zn	2.51 \AA
Nb-Zn	2.95
Nb-Nb	3.06

Of particular interest is the unusually short Zn-Zn distance, the shortest observed being a Zn_{II} - Zn_{II} distance of 2.45 \AA . These distances may be interpreted in view of the following discussion.

The Laves phases represent stable packings of atoms for which the ratio of the atomic radii, r_A/r_B , is close to $\sqrt{3}/\sqrt{2} = 1.225$. Should the radius ratio of the compounds differ from the above value, polarization may occur on compound formation such that their radius ratio becomes approximately equal to $\sqrt{3}/\sqrt{2}$.

The radius ratio of niobium and zinc, using the Goldschmidt radii, is 1.07, thus deviating greatly from the ideal value of 1.225. However, in the compound NbZn_2 , the effective radius of zinc is about 1.25 \AA and the effective radius of niobium is 1.53 \AA , giving rise to a ratio of 1.22. Hence, the mean value of r_A/r_B in the compound is very near to the ideal value fixed by geometric considerations.

The author is indebted to Mr R. J. Goode for preparing the alloy.

References

- EVANS, H. T. & EKSTEIN, M. G. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 540.
 JAMES, R. W. (1954). *The Crystalline State*, Vol. 2, 2nd Ed. London: Bell.
 MEUSSNER, R. A. & GOODE, R. J. (1960a). *U.S. Naval Research Laboratory Report No. 5550*, p. 1.
 MEUSSNER, R. A. & GOODE, R. J. (1960b). *U.S. Naval Research Laboratory Report No. 5581*, p. 2.
 VOLD, C. L. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 743.

Table 2. Observed and calculated structure factors for the $h0l$ reflections

h	l	F_o	F_c	h	l	F_o	F_c	h	l	F_o	F_c
0	2	<6	3	1	14	71	-50	2	17	32	20
0	4	17	15	1	15	100	91	2	18	24	16
0	6	<8	-7	1	16	69	-74	2	19	52	50
0	8	292	286	1	17	108	-79	3	0	170	189
0	10	29	27	1	18	92	-82	3	1	16	11
0	12	250	258	1	19	12	-8	3	2	<11	1
0	14	31	-14	1	20	16	25	3	3	15	-11
0	16	41	34	2	0	98	84	3	4	195	-237
0	18	26	24	2	1	179	-138	3	5	16	10
0	20	121	103	2	2	290	250	3	6	<11	-14
1	0	14	-11	2	3	160	136	3	7	12	-9
1	1	15	-6	2	4	72	58	3	8	16	-16
1	2	18	14	2	5	61	-45	3	9	11	8
1	3	6	-2	2	6	16	13	3	10	12	16
1	4	18	-29	2	7	<10	-20	3	11	10	-7
1	5	95	-95	2	8	<10	18	3	12	28	26
1	6	184	-227	2	9	75	-73	3	13	8	6
1	7	115	155	2	10	174	233	3	14	19	-21
1	8	60	-63	2	11	145	170	3	15	10	-5
1	9	26	-31	2	12	82	101	3	16	107	-100
1	10	70	75	2	13	99	-101	3	17	9	5
1	11	87	-95	2	14	69	80	4	0	54	59
1	12	61	45	2	15	19	-20	4	1	88	74
1	13	40	30	2	16	24	-22				