

# Die Kristallstrukturen von $\text{TiSi}$ , $\text{Ti}(\text{Al},\text{Si})_2$ und $\text{Mo}(\text{Al},\text{Si})_2$

Von

C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 14. April 1961)

Es werden die Kristallstrukturen der Silicidphasen:  $\text{TiSi}$ ,  $\text{TiAl}_{0,3-0,6}\text{Si}_{1,7-1,4}$  und  $\text{MoAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$  ermittelt.  $\text{TiSi}$  ist mit der  $\text{FeB}$ -Struktur isotyp, wie bereits früher festgestellt wurde. Die Gitterparameter sind:  $a = 6,53_1$ ,  $b = 3,63_1$  und  $c = 4,98_7$  kX. E. Die Struktur  $\text{TiAl}_{0,3-0,6}\text{Si}_{1,7-1,4}$  kann zum  $\text{ZrSi}_2$ -Typ gerechnet werden, ist aber pseudotetragonal:  $a = c = 3,58_3-3,61_1$  und  $b = 13,49$  kX. E. Neben  $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$  mit C 40-Typ besteht noch eine weitere Al-reichere, ternäre Kristallart  $\text{MoAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$  mit  $\text{TiSi}_2$ -Typ. Die Gitterparameter errechnen sich zu:  $a = 8,23_9$ ,  $b = 4,78_3$  und  $c = 8,75_8$  kX. E.

Im Laufe der Untersuchungen an verschiedenen ternären Systemen vom Typus:  $\text{Me}-\text{Al}-\text{Si}$  ( $\text{Me} = \text{Übergangsmetall}$ ) konnte eine Reihe interessanter kristallechemischer Befunde gemacht werden<sup>1</sup>.

Die Phase  $\text{TiSi}$ . Das bereits durch thermische Analyse und mikroskopische Beobachtungen<sup>2</sup> vermutete Monosilicid konnte in der Folge in eindeutiger Weise bestätigt werden. Wegen der peritektischen Bildung entzog sich diese Phase häufig einer genauen Untersuchung, insbesondere der Strukturbestimmung. Nichtsdestoweniger wurde  $\text{TiSi}$  als isotyp mit der  $\text{FeB}$ -Struktur erkannt<sup>3</sup>. Später brachten *N. V. Ageev* und *G. V. Samsonov*<sup>4</sup> einen Strukturvorschlag und gaben dafür die Gitterkonstanten:  $a = 3,61_1$ ,  $b = 4,96_0$  und  $c = 6,47_9$  kX. E. sowie die Raumgruppe  $D_{2h}^1$  ( $C_{2v}^1$ ) an. Wie *B. Aronsson*<sup>5</sup> dazu bemerkt, ist die Übereinstimmung in den Intensitätsverhältnissen nicht sehr befriedigend.

<sup>1</sup> *H. Nowotny, F. Benesovsky* und *C. Brukl*, Mh. Chem. **92**, 193 (1961).

<sup>2</sup> *M. Hansen, H. D. Kessler* und *D. J. McPherson*, Trans. Amer. Soc. Metals **44**, 518 (1952).

<sup>3</sup> *H. Schachner, E. Cerwenka* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **58**, 245 (1954).

<sup>4</sup> *N. V. Ageev* und *G. V. Samsonov*, J. neorg. Chim. **4**, 950 (1950).

<sup>5</sup> *B. Aronsson*, Ark. Kemi **16**, 379 (1960).

Mit Hilfe neuer Legierungsansätze: Ti—Si sowie Ti—Al—Si wurde nunmehr das Problem der TiSi-Struktur nochmals aufgegriffen. Kaltgepreßte Mischungen aus Pulver von Ti-Hydrid und reinstem Silicium\* ließen wir bei etwa 1000° C in inerte Atmosphäre abreagieren. Eine Fertigglühung (Homogenisierung) geschah bei verschiedenen Ansätzen der Zusammensetzung um TiSi bei rd. 1200° C während 4 Stdn. Es konnte auf diese Weise neben den schon gut bekannten Phasen Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und TiSi<sub>2</sub> praktisch reines Monosilicid erhalten werden.

Die Pulveraufnahme einer Legierung mit 50 At% Si (Ansatz) ist in Tab. 1 ausgewertet. Die Indizierung gelingt leicht mit der von *Ageev* und *Samsonov* mitgeteilten rhombischen Elementarzelle. Die von uns gefundenen Gitterparameter unterscheiden sich (von der Vertauschung der Achsen abgesehen) mit:  $a = 6,53_1$ ,  $b = 3,63_1$  und  $c = 4,98_7$  kX. E. nicht wesentlich von jenen der oben genannten Autoren. Das Linienmuster des Debyeogramms von TiSi weist eine so große Ähnlichkeit mit den Pulveraufnahmen von ZrSi<sup>6</sup> bzw. HfSi<sup>7</sup> auf, daß die bereits früher behauptete<sup>3</sup> Isotypie mit FeB außer Frage steht. Mit den von ZrSi wenig verschiedenen Parametern:  $x_{\text{Ti}} = 0,179$ ;  $z_{\text{Ti}} = 0,127_5$ , ergibt sich vorzügliche Übereinstimmung zwischen geschätzten und gerechneten Intensitäten. Als interatomare Abstände findet man: Ti—Ti = 3,22, Ti—Si = 2,59 und 2,62 und Si—Si in der charakteristischen Si—Si-Zickzack-Kette: 2,17 Å.

Eine weitere Schärfung der Parameterwerte mit Hilfe von Einkristallaufnahmen wäre aber erwünscht, um einen Vergleich mit den beiden Nachbarphasen (Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und TiSi<sub>2</sub>) führen zu können.

Demnach sind auch im Falle von TiSi die Si—Si-Abstände wieder merklich kleiner als jene im Disilicid, was auch bei ZrSi gegenüber ZrSi<sub>2</sub> festgestellt wurde.

Die Monosilicide der 2a-, 3a- und 4a-Gruppe, einschließlich der Lanthanide und Actinide, sind demnach einheitlich durch das Vorhandensein von Si—Si-Ketten gekennzeichnet. Offenbar bildet aber das Titanmonosilicid einen Grenzfall in dieser Strukturklasse, bedingt durch das kleinere Radienverhältnis  $r_{\text{Me}}/r_{\text{Si}}$  bzw. als Folge des geringeren Unterschiedes in der Elektronegativität: Me—Si. So gibt es in der 5a-Gruppe überhaupt keine Monosilicide, während mit der 6a-Gruppe beginnend andere Bauprinzipien maßgebend sind.

Die Phase Ti(Al, Si)<sub>2</sub>: Eine ternäre Kristallart wurde bereits bei der Untersuchung des Schnittes: TiSi<sub>2</sub>—Al von *H. Nowotny* und *H.*

<sup>6</sup> *H. Schachner, H. Nowotny* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. **85**, 1140 (1954).

<sup>7</sup> *H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **89**, 701 (1958).

\* Herkunft, wie früher beschrieben.

Tabelle 1. Auswertung einer Ti-Si-Legierung (50 At% Si),  
TiSi-Phase, Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung

<i>hkl</i>	10 <sup>8</sup> · sin <sup>2</sup> $\delta$ berechnet	10 <sup>8</sup> · sin <sup>2</sup> $\delta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(101)	37,6	—	n. b.*	34
(200)	55,4	55,3	s <sub>sss</sub>	3,9
(011)	68,6	68,7	s	86
(201)	79,2	79,7	s	103
(111)	82,4	82,6	st	347
(002)	95,0	—	—	1,5
(210)	100,2	100,1	sst	420
(102)	108,9	108,8	st	376 Koinz. TiSi <sub>2</sub>
(211)	124,0	123,8	st	387
(301)	148,4	148,3	m	244
(202)	150,4	—	—	2,9
(112)	153,7	153,9	st <sup>+</sup>	419
(020)	179,2	178,6	mst	208 Koinz. TiSi <sub>2</sub>
(311)	193,2	193,5	s	51
(212)	195,2	—	—	0,9
(121)	216,8	216,8	s <sub>sss</sub>	7,6
(302)	219,7	—	—	{ 1,8
(400)	221,6	221,1	s <sub>sss</sub>	{ 3,0
(103)	227,6	—	—	0
(220)	234,6	—	—	0
(401)	245,4	245,5	sm	89
(221)	258,4	—	—	{ 25
(013)	258,6	258,4	ss	{ 1,0
(312)	264,5	—	—	{ 31
(410)	266,4	265,3	s—d	{ 20
(203)	269,1	—	—	{ 7,0
(113)	272,4	271,5	ss	54
(022)	274,2	—	—	0,5
(122)	288,1	—	—	{ 141
(411)	290,2	287,9	m	{ 30
(213)	314,0	—	—	{ 104
(402)	316,6	314,3	s <sup>+</sup> —d	{ 4,3
(321)	327,6	—	—	{ 130
(222)	329,6	327,4	sm	{ 1,6
(303)	338,4	338,9	s	50
(412)	361,4	—	—	1,1
(501)	370,0	370,6	s <sub>sss</sub>	3,4
(004)	380,0	—	—	{ 54
(313)	383,2	380,7	s—d	{ 10
(104)	394,0	—	—	0
(322)	398,9	—	—	1,4
(420)	400,8	—	—	2,2
(123)	406,8	—	—	0
(511)	414,8	414,9	s	52
(421)	424,6	—	—	{ 70
(031)	427,0	424,7	sm	{ 3,0

\* n. b. = nicht beobachtet, d = diffus

<i>hkl</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(403)	435,4	435,6	ss	{ 39
(204)	435,4			
(114)	438,7	440,8	ss	{ 2,4
(131)	440,8			
(502)	441,3			
(223)	448,4			
(230)	458,6	448,6	sss	6,0
(413)	480,2	459,1	s	34
(214)	480,2	480,3	m	{ 18
(231)	482,4			
(512)	486,1	486,0	s <sup>+</sup>	74
(422)	495,8	—	—	0
(600)	498,6	498,3	sss	18
(304)	504,7	—	—	0,6
(132)	512,1	512,2	s	60
(323)	517,6	518,3	s	52
(601)	522,4	—	—	0
(610)	543,4	543,6	ss	29
(521)	549,2	548,8	sss—d	{ 3,8
(314)	549,5			
(331)	551,6			
(232)	553,6	—	—	0
(024)	559,2	559,2	s	{ 63
(503)	560,0			
(611)	567,2	567,0	sss	12
(124)	573,1	—	—	0
(602)	593,6	—	—	3,4
(404)	601,6	—	—	1,0
(513)	604,8	604,9	s	25 Koinz. TiSi <sub>2</sub>
(105)	607,6	—	—	2,3
(423)	614,6	614,7	ss	{ 53
(224)	614,6			
(033)	617,0	—	—	0
(522)	620,5	—	—	0
(332)	622,9	624,3	ssss	{ 9,5
(430)	624,8			
(133)	630,8	631,1	ssss	17
(612)	638,4	—	—	0,4
(015)	638,6	—	—	6,6
(414)	646,4	647,9	ss—d	{ 14
(431)	648,6			
(205)	649,2			
(115)	652,4			
(233)	672,4	672,6	sss	41
(620)	677,8	677,6	sss	29
(324)	683,9	—	—	0,9
(215)	694,0	693,8	s	22
(621)	701,6	—	—	0
(701)	702,4	—	—	0

<i>hkl</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(603)	712,4	—	—	1,1
(040)	716,8	716,8	s—d	{ 32
(305)	718,4			
(432)	719,8			0
(504)	726,3	—	—	1,2
(523)	739,2	739,3	ss—d	{ 8,4
(333)	744,6			
(711)	747,2			—
(141)	754,4	—	—	1,4
(613)	757,2	757,5	ss—d	{ 8,7
(315)	763,2			
(514)	771,1			—
(240)	772,2	—	—	0
(622)	772,8	773,8	m	{ 6,8
(531)	773,2			
(702)	773,7			66
(424)	780,8	—	—	2,0
(125)	786,8	—	—	4,5
(241)	796,0	796,0	sss—d	{ 8,7
(134)	797,1			
(042)	811,8			—
(405)	815,4	815,4	ss	22
(712)	818,5	—	—	0,8
(142)	825,7	826,1	s—d	{ 59
(225)	828,4			
(433)	838,6			{ 15
(234)	838,6	838,4	s	
(532)	844,5	844,3	s	74
(006)	855,0	—	—	0,7
(415)	860,2	—	—	0
(341)	865,2	865,2	s	73
(242)	867,2	—	—	0,8
(106)	869,0	869,2	sss—d	32
(604)	878,6	878,5	sss—d	40
(721)	881,6	—	—	0
(800)	882,4	—	—	15
(623)	891,6	—	—	2,8
(703)	892,4	—	—	0
(325)	897,6	897,8	ss—d	{ 89
(630)	901,8			
(524)	905,5	—	—	3,6
(801)	906,2	—	—	0
(334)	907,9	—	—	4,2
(206)	910,4	—	—	4,5
(116)	913,7	913,5	ss	71
(614)	923,4	924,0	s—d	{ 82
(631)	925,6	bis		
(810)	927,2	927,0		46
(342)	936,5	—	—	1,0

<i>hkl</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(713)	937,2	937,3	ssss	18
(440)	938,4	—	—	2,2
(505)	940,0	—	—	2,0
(143)	944,4	—	—	0
(811)	951,0	953,2	m <sup>+</sup>	} 27
(722)	952,9			
(216)	955,2	—	—	0
(441)	962,2	962,3	m	} 119
(533)	963,2			

*Huschka* beobachtet<sup>8</sup>. Im Dreistoff: Ti—Al—Si, dessen Beschreibung in Kürze ausführlich erfolgen soll, konnte, ähnlich wie bei früher untersuchten Me—Al—Si-Systemen, diese ternäre Phase auf dem Schnitt: TiSi<sub>2</sub>—TiAl (2) gefunden werden; ihr homogener Bereich ist durch die Formel TiAl<sub>0,3-0,6</sub>Si<sub>1,7-1,4</sub> gekennzeichnet. Es handelt sich demnach quasi um eine durch Aluminium stabilisierte zweite Modifikation des Titan-disilicids. Diese Auffassung ist um so berechtigter, als sich zeigen läßt, daß die ternäre Phase in einer ZrSi<sub>2</sub>-Struktur bzw. in einem ganz eng dazu verwandten Typ kristallisiert. Die Auswertung einer Pulveraufnahme kann einwandfrei wie ZrSi<sub>2</sub> indiziert werden, jedoch mit dem geringfügigen Unterschied, daß die *a*- und *c*-Achse gleich groß sind. Die Zelle ist demnach tetragonal bzw. pseudotetragonal. Die Gitterkonstanten lassen sich recht genau bestimmen, und zwar ist:  $a = c = 3,58_3$  und  $b = 13,49$  kX. E. auf der TiSi<sub>2</sub>-reichen Seite, während an der Al-reichen Grenze dieser Kristallart:  $a = c = 3,61_1$  kX. E. bei gleich großer *b*-Achse gemessen wird. Es ändern sich also nur die kurzen Achsen, dagegen konnte im gesamten homogenen Bereich keinerlei Aufspaltung bezüglich der *a*- bzw. *c*-Achse beobachtet werden. Aus diesem Grund ist die Annahme, daß hier bereits eine tetragonale Symmetrie vorliegt, mehr als wahrscheinlich. Schon eine Intensitätsrechnung mit den Parametern von ZrSi<sub>2</sub><sup>6</sup> ergibt befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten.

Auf die nahe Verwandtschaft zwischen dem TiSi<sub>2</sub>- und dem ZrSi<sub>2</sub>-Typ wurde bereits früher aufmerksam gemacht und im System: Ti—Zr—Si gezeigt, daß ZrSi<sub>2</sub> bis fast 60 Mol% TiSi<sub>2</sub> (bei 1300° C) aufnimmt<sup>9</sup>. Dabei gehen die ebenen Bauelemente von TiSi<sub>2</sub> in gebuckelte über, was also bei teilweisem Ersatz sowohl von Ti durch Zr als auch von Si durch Al erfolgt.

<sup>8</sup> *H. Nowotny* und *H. Huschka*, Mh. Chem. **88**, 494 (1957).

<sup>9</sup> *H. Nowotny*, *R. Machenschalk*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 241 (1954).

*P. G. Cotter, J. A. Kohn* und *R. A. Potter*<sup>10</sup> haben eine ZrSi<sub>2</sub>-Struktur in aluminothermisch hergestellten Ti—Si-Legierungen festgestellt. Man sieht, daß es sich offensichtlich um die von uns ermittelte Phase handelt, da die Gitterparameter dieser Autoren mit:  $a = 3,62$ ;  $b = 13,76$  und  $c = 3,60$  Å nur wenig von unseren Werten abweichen. Demnach ist der C 49-Typ auch dort durch Aluminium<sup>10</sup> stabilisiert.

Die Phase MoAl<sub>1,3</sub>Si<sub>0,7</sub>. Über Teilergebnisse im System: Mo—Al—Si wurde bereits berichtet<sup>11</sup>. Dieser Dreistoff besitzt wegen der Heizleiterlegierungen auf MoSi<sub>2</sub>-Basis mit Al-Zusatz seit einiger Zeit erhebliches Interesse<sup>12</sup>. Nicht weniger bedeutsam ist der Schnitt: MoSi<sub>2</sub>—MoAl<sub>2</sub> vom strukturechemischen Standpunkt, indem nämlich im Anschluß an die sehr stabile Kristallart Mo(Si, Al)<sub>2</sub> mit C-40-Typ nach der MoAl<sub>2</sub>-Seite zu noch eine weitere Mo(Al, Si)<sub>2</sub>-Phase ermittelt werden konnte. Diese steht sowohl mit Mo(Si, Al)<sub>2</sub> mit C-40-Struktur wie auch mit MoAl<sub>2</sub> im Gleichgewicht. Im Gegensatz zur obigen ternären Phase weist aber die neue ternäre Kristallart nur einen kleinen homogenen Bereich auf und dürfte sich peritektisch aus „C-40“ und Schmelze bilden.

Wie schon an den verschiedenen Me—Al—Si-Systemen erkannt wurde, bewirkt eine Absenkung der V. E. K. durch Austausch Si gegen Al eine Änderung der Disilicid-Struktur; sie sollte gegenüber dem MoSi<sub>2</sub>- und C 40-Typ noch mehr nach der 4a-Gruppe zu liegen kommen. Tatsächlich hat die MoAl<sub>1,3</sub>Si<sub>0,7</sub>-Phase TiSi<sub>2</sub>-Struktur, wie aus Tab. 2 klar hervorgeht. Als Gitterkonstanten findet man nach Indizierung einer Pulveraufnahme:

$$a = 8,23_9 \text{ kX. E.}$$

$$b = 4,78_3 \text{ kX. E.}$$

$$c = 8,75_8 \text{ kX. E.}$$

Dabei sieht man den systematischen Gang des Achsenverhältnisses  $c/a \approx c/b\sqrt{3}$ , das von TiSi<sub>2</sub> über NbAl<sub>0,6</sub>Si<sub>1,4</sub> nach MoAl<sub>1,3</sub>Si<sub>0,7</sub> zunimmt (1,03<sub>3</sub>, 1,04<sub>5</sub>, 1,06<sub>3</sub>). Die Intensitätsrechnung steht in vollkommener Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Es wurden allerdings zum Vergleich die Intensitäten von der praktisch gleich streuenden NbAl<sub>0,6</sub>Si<sub>1,4</sub>-Phase herangezogen.

Demnach erfährt die früher ausgesprochene Regel über die Strukturklasse der Disilicide eine weitere Stütze, indem hohe V. E. K. den MoSi<sub>2</sub>-Typ, geringe V. E. K. den TiSi<sub>2</sub>-Typ bevorzugt. Man kann in dieser Richtung noch einen Schritt weiter gehen<sup>13</sup>. Der ZrSi<sub>2</sub>-Typ vermittelt

<sup>10</sup> *P. G. Cotter, J. A. Kohn* und *R. A. Potter*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **39**, 11 (1956).

<sup>11</sup> *H. Nowotny* und *C. Brukl*, *Mh. Chem.* **91**, 313 (1960).

<sup>12</sup> *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, *Powder Metallurgy* No. 1 und 2; 145 (1958).

<sup>13</sup> *H. Nowotny* und *E. Parthé*, *Planseeber.* **2**, 34 (1954).

Tabelle 2. Auswertung eines Pulverdiagramms einer Mo—Al—Si-Probe, mit 33 At% Mo, 43,6 At% Al und 23,4 At% Si, Phase  $\text{MoAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$  mit C 54-Typ. Cr-K $_{\alpha}$ -Strahlung

<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta$ beobachtet	$\sin^2 \theta$ berechnet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet für $\text{Nb}(\text{Si}, \text{Al})_2$
(111)	0,0947	0,0914	m	76,5
(202)	1465	1451	ms	38,7
(113)	2318	2297	s	22,1
(311)	2489	2474	sst	100,0
(004)	2747	2726	m	37,0
(022)	2982	2966	mst <sup>+</sup>	69,6
(220)		3055		{ 13,7
(400)	3082	3082	s	{ 6,7
(313)	3862	3837	mst	50,8
(115)	5040	5023	ss	7,1
(131)		5505		{ 6,9
(511)	5540	5554	s <sup>+</sup>	{ 6,9
(224)		5781		{ 11,6
(404)	5794	5806	ms	{ 5,8
(422)	6048	6046	ss	11,7
(315)	6563	6563	m	30,1
(133)		6868		{ 6,1
(513)	6909	6917	s	{ 6,2
(206)		6903		{ 6,3
(331)	7050	7045	m	31,0
(602)	7608	7611	m <sup>-</sup>	29,7
(333)		8408		{ 36,1
(026)	8413	8418	st	{ 38,5
(040)		9141		{ 23,1
(117)	9141	9112	m	{ 11,1
(620)	9219	9215	st <sup>+</sup>	49,4
(135)		9594		{ 13,8
(515)	9605	9643	s	{ 14,8

durch die gebuckelten Silicium-Netze bereits zu den räumlichen Si-Netzstrukturen, wie sie bei den Disiliciden der Lanthaniden und Actiniden auftreten. In diesem Sinne wäre dann auch der  $\text{ZrSi}_2$ -Typ bei  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Si})_2$  zu verstehen. Es ist interessant, diese Strukturklasse noch weiter zu verfolgen: So treten bei den seltenen Erdmetall-Disiliciden die großen S. E.-Atomionen immer stärker aus dem Si-Verband heraus, wie es ja bei  $\text{ZrSi}_2$  bereits angedeutet ist. Im Falle von  $\text{CaSi}_2$  sind die gebuckelten Si-Netze bereits für sich isoliert.

Weitere Me—Al—Si-Systeme sind derzeit Gegenstand diesbezüglicher Untersuchungen.

Diese Untersuchung entstand durch teilweise Unterstützung des US-Governments, Contract No. 91-591 EUC-1487.