

Untersuchungen im System Vanadin—Germanium

Von

H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 17. Januar 1963)

Pulvermetallurgisch hergestellte Proben im Zweistoff V—Ge werden röntgenographisch untersucht. Die Existenz der Phase V_3Ge mit β -Wolfram-Typ wird bestätigt; vier weitere Phasen werden nachgewiesen. V_5Ge_3 tritt sowohl im D8₃- wie auch im T1-Typ auf; eine Phase der ungefähren Zusammensetzung V_3Ge_2 ist strukturell eng verwandt mit Cr_3Ge_2 . Eine Germanium-reiche Kristallart scheint einem Digermanid zuzukommen, ist jedoch nicht strukturell mit den bekannten Disilicidtypen.

Während die Silicide der Übergangsmetalle weitgehend erforscht sind¹, fehlen vielfach die entsprechenden Angaben über Germanide². Obwohl sich die Germanide in manchen Systemen den Siliciden analog verhalten, treten doch auch charakteristische Unterschiede auf. Das Studium von Kombinationen der Übergangsmetalle mit Germanium ist deshalb von Interesse, weil bei der gegenwärtig hohen Germanium-Erzeugung für die Halbleitertechnik nach neuen Anwendungsgebieten gesucht wird. Neben den kristallchemischen Gesetzmäßigkeiten stehen hier auch Probleme hochschmelzender Phasen im Vordergrund. Im allgemeinen sind die Germanide von Übergangsmetallen weniger stabil als die analogen Silicide (oder Carbide), doch sei bemerkt, daß z. B. Zr_5Ge_3 einen beachtenswert hohen Schmelzpunkt hat.

Von den Germaniden der Übergangsmetalle aus der ersten langen Periode fehlt insbesondere die Kenntnis über die Zweistoffe V—Ge und Cr—Ge. Nachstehend werden einige Ergebnisse über röntgenographische Untersuchungen im System V—Ge mitgeteilt.

¹ Vgl. R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1963, S. 455.

² H. Nowotny und A. Wittmann, Proc. 16. Congr. Chim. Pure Appliqué, Paris 1957, Chim. Min., S. 693.

Herstellung der Proben

Die Ausgangsstoffe waren geschmolzenes Vanadin (Vanadium Corp. of America, Cambridge, Ohio) und reinstes Germaniumpulver (Union Minière du Haut-Katanga, Brüssel). Gegenüber der früher meist angewendeten Methode einer vorangehenden Hydrierung des metallischen Vanadins und Mahlung der versprödeten Späne wurden diesmal die Schmelzbrocken unmittelbar zerschlagen und unter Trichloräthylen zermahlen. Nach Absiebung konnte genügend feines Pulver gewonnen werden. Pulvermischungen von etwa 3 g wurden im Verhältnis von 5 zu 5 At% angesetzt; die kalt gepreßten Ansätze ließen wir je nach Germaniumgehalt zwischen 900 und 1250°C unter Argon abreagieren. Ein Teil der Proben wurde durch Heißpressen hergestellt, wobei zur nachträglichen Homogenisierung ähnliche Glühtemperaturen (900—1250°C) eingehalten wurden. Sämtliche Proben schienen nach diesem Herstellungsverfahren im Gleichgewicht zu sein. In kalt gepreßten Proben gemäß Ansatz 60/40 bzw. 33/67 At% tritt trotz der merklich verschiedenen Zusammensetzung praktisch dieselbe Phase auf, die im übrigen in heiß gepreßten Legierungen nicht beobachtet werden konnte. Die beiden Proben waren wenig kompakt, was einen Hinweis auf einen relativ hohen Schmelzpunkt dieser Kristallart liefert. Möglicherweise ist beim Ge-reichen Ansatz ein Teil des Germaniums ausgeseigert.

Sämtliche Proben wurden mit Cr-K_α-Strahlung röntgenographiert.

Ergebnisse

In den Vanadin-reichen Ansätzen wird die schon von *H. J. Wallbaum*³ beschriebene Kristallart V₃Ge mit β-Wolfram-Struktur ($a = 4,767 \text{ kX} \cdot E$) bestätigt. Unter den oben angegebenen Herstellungsbedingungen zeigt Vanadin nur ein sehr geringes Lösungsvermögen für Germanium; der Gitterparameter von Vanadin in einer heterogenen Legierung: V-Mk + V₃Ge mit: $a = 3,031 \text{ kX} \cdot E$ ist nur wenig von jenem für reines Vanadin verschieden. Die geringfügige Erhöhung kann überdies von gelöstem Sauerstoff stammen. Zwischen Vanadin und V₃Ge wurde keine weitere Kristallart beobachtet. Im Röntgenogramm kalt gepreßter Proben mit 30 At% Ge treten neben V₃Ge mit einer Gitterkonstante $a = 4,782 \text{ kX} \cdot E$. — was auf einen schmalen homogenen Bereich deutet — zwei Kristallarten auf, welche einer D8₈- und einer T1-Struktur entsprechen (Tab. 1). Es handelt sich um Phasen der Formel V₅Ge₃(X) bzw. V₅Ge₃ in Analogie zu Befunden in den Systemen: Nb—Ge und Ta—Ge⁴ (Tab. 2 und 3).

So besteht auch die Probe mit 38 At% Ge hauptsächlich aus der T1-Phase (V₅Ge₃), daneben liegt noch die D8₈-Phase V₅Ge₃(X) vor. Die heiß gepreßte Probe dieser Zusammensetzung enthält die D8₈-Phase in ziemlich reiner Form, was auf die stabilisierende Wirkung des Kohlenstoffs hinweist. Auf Grund der Gitterparameter kann auf einen relativ weiten Homogenitätsbereich dieser Kristallart geschlossen werden

³ *H. J. Wallbaum*, Naturwiss. **32**, 76 (1944).

⁴ *H. Nowotny, A. W. Searcy und J. E. Orr*, J. Phys. Chem. **60**, 677 (1956).

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen und qualitative Röntgenbefunde einiger charakteristischer Proben aus dem System V—Ge

At% Ge	Herstellungsart	Sinterung bzw. Homogenisierungsglühung	Qualitativer Röntgenbefund
5	kalt gepreßt	6 Stdn. auf 900° + 15 Stdn. auf 1250°	V + V ₃ Ge
25	kalt gepreßt	6 Stdn. auf 900° + 15 Stdn. auf 1250°	V ₃ Ge + geringe Mengen V ₅ Ge ₃ (X) (D 8 ₈) bzw. V ₅ Ge ₃ (T 1)
30	kalt gepreßt	6 Stdn. auf 900° + 15 Stdn. auf 1250°	V ₃ Ge + V ₅ Ge ₃ (X) (D 8 ₈) + V ₅ Ge ₃ (T 1)
38	kalt gepreßt	6 Stdn. auf 900° + 15 Stdn. auf 1250°	V ₅ Ge ₃ (T 1) + V ₅ Ge ₃ (X) (D 8 ₈)
40	heiß gepreßt	15 Stdn. auf 1250°	V ₅ Ge ₃ (X) (D 8 ₈)
45	kalt gepreßt	6 Stdn. auf 900° + 15 Stdn. auf 1250°	„V ₃ Ge ₂ “ (Cr ₃ Ge ₂ -ähnl.) + V ₅ Ge ₃ (X) (D 8 ₈)
55	heiß gepreßt	15 Stdn. auf 1250°	V ₅ Ge ₃ (X) (D 8 ₈) + Ge, wenig VGe ₂
67	heiß gepreßt	8 Stdn. auf 900°	V ₅ Ge ₃ (X) (D 8 ₈) + Ge + VGe ₂
80	heiß gepreßt	8 Stdn. auf 900°	V ₅ Ge ₃ (X) (D 8 ₈) + Ge + Spuren VGe ₂

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von V₅Ge₃ (X) (D 8₈-Phase) mit CrK_α-Strahlung*

(hkl)	10 ³ · sin ² ϑ		(hkl)	10 ³ · sin ² ϑ	
	beob.	ber.		beob.	ber.
(100)	33,2	33,0	(202)	345,5	346,0
(110)	99,6	99,0	(220)	—	407,0
(200)	133,1	132,0	(310)	430,4	430,0
(111)	153,4	152,5	(212)	—	445,0
(002)	214,6	214,0	(221)	451,2	449,0
(210)	232,1	231,0	(311)	482,6	482,5
(102)	—	247,0	(302)	—	528,0
(211)	287,1	285,0	(400)	—	543,0
(300)	298,2	297,0	(113)	579,9	581,0
(112)	312,7	312,7	(222)	609,1	609,0

* Die charakteristischen Liniengruppen stimmen bezüglich der Intensitäten weitgehend mit V₅Si₃ (C) überein.

(Tab. 4). Die Werte liegen zwischen den Gitterparametern der benachbarten D 8₈-Phasen V₅Si₃(C)^{5, 6} einerseits und Ti₅Ge₃⁷ andererseits. Das Volum der D 8₈-Phase ist etwas größer als jenes von T 1, wenn man hier eine entsprechende pseudohexagonale Zelle zugrunde legt.

⁵ H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

⁶ E. Parthé, Powder Met. Bull. **8**, 23 (1957).

⁷ P. Pietrkowski und P. Duwez, J. Metals **3**, 772 (1951).

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von V_5Ge_3 (T 1-Phase) CrK_{α} -Strahlung*

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$	
	beob.	ber.		beob.	ber.
(110)	—	28,7	(112)	—	252,2
(200)	—	57,4	(330)	258,2	258,0
(101)	—	70,1	(202)	280,8	281,0
(220)	115,9	115,0	(420)	287,1	287,0
(211)	128,4	127,0	(411)	301,4	300,0
(310)	145,0	144,0	(222)	337,2	338,2
(002)	224,0	223,5	(312)	—	371,0
(400)	—	229,0	(510)	—	373,0
(321)	243,0	242,3	(431)(501)	—	414,8

* Die Intensitäten entsprechen weitgehend jenen von V_5Si_3 (T 1).

Tabelle 4. Gitterkonstanten der D 8₈- bzw. T 1-Phase

Probe mit At% Ge	Gitterkonstante der			
	D 8 ₈ -Phase $kX \cdot E$		T 1-Phase $kX \cdot E$	
38	$a = 7,26_2$ $c = 4,95_3$	$c/a = 0,68_2$	$a = 9,55$ $c = 4,83$	$c/a = 0,50_6$
40	$a = 7,27_3$ $c = 4,95_8$	$c/a = 0,68_2$		
75	$a = 7,25_0$ $c = 4,96_7$	$c/a = 0,68_5$		

In der durch Kaltpressen, d. h. bei weitgehender Abwesenheit von Kohlenstoff, hergestellten Legierung mit 45 At% Ge konnte eine weitere Kristallart beobachtet werden, deren Röntgenogramm mit jenem von Cr_3Ge_2 ⁸ weitgehend übereinstimmt. Man kann auf eine enge strukturelle Verwandtschaft, vielleicht auf Isotypie, mit dieser Verbindung schließen. In den heiß gepreßten Proben läßt sich diese Kristallart „ V_3Ge_2 “ jedoch nicht mehr nachweisen; sie wird offensichtlich infolge Bildung der D 8₈-Phase unterdrückt. Ein derartiges Verhalten wurde in benachbarten Systemen mehrfach beobachtet⁵.

In Proben mit 55 At% Ge und mehr findet man eindeutige Anzeichen für das Bestehen einer weiteren Phase, welche in der Legierung mit 67 At% Ge am stärksten zu beobachten ist. Obwohl sich das Linienmuster der Germanium-reichen Verbindung mit keiner der bekannten Disilicidstrukturen⁹ in Einklang bringen läßt, ist die Annahme eines Digermanids

⁸ A. Wittmann, Persönliche Mitt., 1962.

⁹ H. Nowotny und E. Parthé, Planseeber. Pulvermetallurgie 2, 34 (1954).

wahrscheinlich. Seine Bildung erfolgt jedoch sehr langsam, so daß es bisher nicht gelang, diese Phase genügend homogen zu erhalten. Außerdem scheint auch die D8₈-Phase wegen ihrer Stabilität die Bildung von „VGe₂“ zu erschweren.

Über die Kristallart Cr₃Ge₂ sowie über den Aufbau der Systeme V—Ge und Cr—Ge wird demnächst noch ausführlich berichtet.

Kürzlich wurde eine Arbeit von *J. A. Perri*¹⁰ bekannt, der ebenfalls die V₅Ge₃-Phase mit T1-Typ nachwies.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Germanium Research Committee, Union Minière du Haut-Katanga, Brüssel, durchgeführt.

¹⁰ *J. A. Perri*, Dissertation, Polytechn. Institute of Brooklyn, 1958.