

# Digermanide des Scandiums und Yttriums

Von

O. Schob und E. Parthé

Aus dem Metallurgy Department und dem Laboratory for Research on the Structure of Matter der University of Pennsylvania, Philadelphia (Pa.), USA.

*(Eingegangen am 25. Juni 1964)*

Sc—Ge-, Sc—Si- und Y—Ge-Legierungen werden aus den Komponenten durch Erschmelzen im Lichtbogen oder im Induktionsofen hergestellt und mittels röntgenographischer Methoden untersucht. Es wird ein Digermanid  $\text{ScGe}_2$  aufgefunden, dessen Struktur mit  $\text{ZrSi}_2$  isotyp ist; die Gitterparameter sind:  $a = 3,88_8 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,87_3 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,79_3 \text{ \AA}$ . Im Y—Ge-System werden die Phasen  $\text{Y}_2\text{Ge}_3$  und  $\text{YGe}_2$  festgestellt und strukturchemisch charakterisiert.  $\text{Y}_2\text{Ge}_3$  besitzt  $\text{AlB}_2$ -Defektstruktur mit:  $a = 3,93_5 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,13_9 \text{ \AA}$  und  $c/a = 1,052$ ;  $\text{YGe}_2$  kristallisiert mit  $\text{ThSi}_2$ -Struktur und den Gitterabmessungen:  $a = 4,060 \text{ \AA}$  und  $c = 13,683 \text{ \AA}$ . Daneben werden noch zwei weitere Phasen im Bereich des Digermanids beobachtet. Im System: Sc—Si wird die Existenz eines Disilicids mit  $\text{AlB}_2$ -Defektstruktur bestätigt.

Im Verlauf der Untersuchung binärer Systeme mit Übergangsmetallen der 3. Gruppe des Periodischen Systems einerseits und Metametalen der 3. und 4. Gruppe des P. S. andererseits wurden die Digermanide von Scandium und Yttrium hergestellt. Aus den Mischungen der reinen Metallpulver wurden durch Kaltpressen Legierungsansätze verschiedener Zusammensetzung im Gebiet von 25 bis 40 At% Sc bzw. Y hergestellt und unter Purgon (= hochreines Argon) als Schutzgas teils im Lichtbogen, teils im Induktionsofen geschmolzen. Sämtliche Proben wurden außerdem einer Homogenisierungsglühung (4 Stdn. bei  $1200^\circ\text{C}$ ) in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzampullen unterworfen. Längere Glühbehandlung führt zu unerwünschter Reaktion zwischen den Legierungsproben und dem Quarzrohr.

*System Sc—Ge.* In diesem binären System wurde bei der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{ScGe}_2$  eine Phase festgestellt, welche  $\text{ZrSi}_2$ -Struktur (C 49-Typ) besitzt. Die Gitterabmessungen sind:

$$\begin{aligned} a &= 3,88_8 \text{ \AA}, \\ b &= 14,87_3 \text{ \AA}, \\ c &= 3,79_3 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Im Pulverdiagramm werden nur solche Reflexe beobachtet, für die gilt:  $hkl$  nur mit  $h + k = 2n$ , und  $h0l$  nur mit  $l = 2n$ . Diese Auslöschungsgesetze führen zu den möglichen Raumgruppen  $C_{2v}^{12} - \text{Cmc}2_1$ ;  $C_{2v}^{16} - \text{C}2/m$  und  $D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$ . Ein Vergleich der Pulveraufnahmen von  $\text{ScGe}_2$  und  $\text{HfGe}_2$  zeigt Isotypie beider Verbindungen. Es wurde deshalb die Raumgruppe  $D_{2v}^{17} - \text{Cmcm}$  zugrundegelegt, entsprechend 4 Sc-Atomen und zwei Gruppen von je 4 Ge-Atomen in den Punktpositionen 4c) mit den freien Parametern:  $y_{\text{Sc}} = 0,103$ ,  $y_{\text{GeI}} = 0,435$ , und  $y_{\text{GeII}} = 0,750$ . Tab. 1 gibt einen Vergleich zwischen beobachteten und berechneten  $\sin^2\theta$ -Werten und Intensitäten.

Eine Übersicht über alle derzeit bekannten Verbindungen mit  $\text{ZrSi}_2$ -Struktur (C 49-Typ) mit ihren jeweiligen Gitterabmessungen und Parameterwerten ist in Tab. 2 gegeben. Alle Verbindungen sind Disilicide oder Digermanide;  $\text{ScGe}_2$  ist der erste Vertreter mit einem Metall der 3. Gruppe des P. S.

Viele „Disilicid“- und „Digermanid“-Phasen mit Metallen der Lanthanid- und Actinidreihe besitzen Defektstrukturen<sup>1</sup>, deren Zusammensetzung näher bei  $T_2B_3$  als bei  $TB_2$  liegt\*. Bei  $\text{ScGe}_2$  jedoch handelt

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung Sc—Ge (33,3/66,7);  $\text{ScGe}_2$  mit  $\text{ZrSi}_2$ -Typ,  $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	Int. beob.	Int. ber.
(020)	23,7	—	—	1,4
(110)	92,6	95,5	m—d	4,9
(040)	94,8			
(021)	114,8	—	—	0,3
(130)	140,0	140,3	s	5,3
(111)	183,7	186,0	s <sup>+</sup> —d	1,0
(041)	185,9			
(060)	213,3	213,2	mst	21,9
(131)	231,1	231,3	ssst	100,0
(150)	234,8	—	—	0,2

\*  $T$  = Übergangsmetall,  $B$  = Metametall

<sup>1</sup> Vgl. z. B. *W. H. Zachariasen*, Acta Crystallogr. 2, 94 (1949); *A. Brown*, l. c. 14, 860 (1961); *C. E. Lundin*, in: The Rare Earths, S. 22, New York (1961).

Fortsetzung von Tabelle 1

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	Int.beob.	Int.ber.
(061)	304,4	304,6	s <sup>+</sup>	5,7
(151)	325,9	—	—	0,2
(200)	346,8	347,2	m	14,0
(002)	364,4	364,7	m	12,9
(220)	370,5	—	—	0,07
(170)	377,0	377,3	sss	2,5
(080)	379,2	—	—	0,14
(022)	388,1	—	—	0,07
(240)	441,6	—	—	0,5
(112)	457,0	—	—	1,0
(042)	459,2	458,2	ssss	0,5
(221)	461,6	—	—	0,1
(171)	468,1	—	—	2,4
(081)	470,3	468,6	s	0,5
(132)	504,4	504,4	sss—d	1,5
(241)	532,7	533,1	sss—d	2,1
(260)	560,1	560,9	m	10,6
(190)	566,6	566,1	s	4,3
(062)	577,7	578,2	m	10,5
(0100)	592,5	592,8	sss—d	1,0
(152)	599,2	—	—	0,11
(261)	651,2	651,2	s	4,8
(191)	657,7	657,8	m	13,5
(0101)	683,6	—	—	1,9
(202)	711,2	711,3	mst	15,4
(280)	726,0	—	—	0,18
(222)	734,9	—	—	0,1
(172)	741,4	—	—	3,3
(082)	743,6	742,4	ss	0,2
(310)	786,2	—	—	0,5
(1110)	803,6	—	—	1,0
(242)	806,0	803,7	ss	1,0
(281)	817,1	817,4	sss	0,9
(330)	833,6	833,3	sss	0,9
(023)	843,6	—	—	0,05
(0120)	853,2	853,6	sss	2,3
(311)	877,3	—	—	0,4
(1111)	894,7	894,0	ssss	1,6
(113)	912,5	—	—	0,45
(043)	914,7	914,5	sss	1,8
(262)	924,5	—	—	41,0
(331)	924,7	924,0	sst—d	53,4
(350)	928,4	—	—	0,1
(192)	931,0	—	—	1,8
(2100)	939,3	—	—	4,7
(0121)	944,3	941,5	sss—d	12,5
(0102)	956,9	—	—	5,5
(133)	959,9	958,2	st—d	72,2

Tabelle 2. Verbindungen mit  $ZrSi_2$ -Struktur (C 49-Typ)

Verbindung	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\nu_{Me}$	$\nu_{XI}$	$\nu_{XII}$	Literatur
ScGe <sub>2</sub>	3,88 <sub>8</sub>	14,87 <sub>3</sub>	3,79 <sub>3</sub>	0,103	0,435	0,750	diese Arbeit
Ti(Si, Al) <sub>2</sub>	3,59 <sub>0</sub> Homogenitätsbereich 3,61 <sub>8</sub>	13,51 <sub>7</sub> 13,51 <sub>7</sub>	3,59 <sub>0</sub> 3,61 <sub>8</sub>	freie Parameter nicht bestimmt			<i>C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob</i> und <i>F. Benesovsky</i> Mh. Chem. <b>92</b> , 781 (1961)
ZrSi <sub>2</sub>	3,71 <sub>7</sub>	14,75 <sub>9</sub>	3,66 <sub>7</sub>	0,104	0,439	0,750	<i>H. Schachner, H. Nowotny</i> und <i>H. Kudiellka</i> , Mh. Chem. <b>85</b> , 1140 (1954)
ZrGe <sub>2</sub>	3,7893	14,975	3,7606	0,106	0,441	0,750	<i>J. F. Smith</i> und <i>D. M. Bailey</i> , Acta Cryst. <b>10</b> , 341 (1957)
HfSi <sub>2</sub>	3,677	14,550	3,649	0,106	0,441	0,750	<i>J. F. Smith</i> und <i>D. M. Bailey</i> , Acta Cryst. <b>10</b> , 341 (1957)
HfGe <sub>2</sub>	3,8154	15,004	3,7798	0,106	0,441	0,750	<i>J. F. Smith</i> und <i>D. M. Bailey</i> , Acta Cryst. <b>10</b> , 341 (1957)
ThGe <sub>2</sub>	4,223	16,911	4,052	0,103 <sub>7</sub>	0,451 <sub>2</sub>	0,749	<i>A. Brown</i> , Acta Cryst. <b>15</b> , 652 (1962)
UGe <sub>2</sub>	4,12	15,1	3,98	freie Parameter nicht bestimmt			<i>E. S. Makarov</i> und <i>V. N. Bykov</i> , Soviet Physics Crystallography, <b>4</b> , 164 (1959)

es sich um eine stöchiometrische Verbindung, da Röntgendiagramme von Proben der Zusammensetzung Sc<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub> gleichzeitige Anwesenheit von ScGe<sub>2</sub> (C 49-Typ) und ScGe (B 33-Typ) zeigen. Über letztgenannte Verbindung wird an anderer Stelle berichtet<sup>2</sup>.

*System Sc—Si.* Obwohl korrespondierende Silicium- und Germaniumverbindungen in vieler Hinsicht ähnliche Eigenschaften aufweisen, gibt es kein stöchiometrisches ScSi<sub>2</sub>. Die einzige Verbindung mit mehr als 50 At% Si ist Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>. Ein Pulverdiagramm dieser Phase konnte hexagonal indiziert werden mit:  $a = 3,66_4$  Å,  $c = 3,87_7$  Å und  $c/a = 1,058$ .

<sup>2</sup> *O. Schob* und *E. Parthé*, Acta Crystallogr., zur Publikation eingereicht.

Es wurden keine systematischen Auslöschungen beobachtet. Durch Vergleich mit dem Röntgenogramm von  $YSi_{2-x}$  erkennt man, daß  $Sc_2Si_3$  eine Defektstruktur aufweist, die sich vom C 32-Typ herleitet.

In der Zwischenzeit wurde eine Arbeit von *Gladyshevskii* und *Emes-Missenko* über die Struktur von  $Sc_3Si_5$  und  $Y_3Si_5$  bekannt<sup>3</sup>. Im allgemeinen besteht gute Übereinstimmung in den Gitterparametern hinsichtlich  $Sc_2Si_3$  bzw.  $Sc_3Si_5$ . Es konnte jedoch ein merkbarer Homogenitätsbereich dieser  $AlB_2$ -Defektstruktur festgestellt werden, der sich in einer geringfügigen Änderung der Gitterparameter von:  $a = 3,66_4 \text{ \AA}$  und  $c = 3,87_7 \text{ \AA}$  auf:  $a = 3,64_6 \text{ \AA}$  und  $c = 3,88_1 \text{ \AA}$  mit zunehmendem Siliciumgehalt äußert.

*System Y—Ge.* Im Ge-reichen Gebiet des Systems Yttrium—Germanium wurde die Existenz von vier intermediären Phasen beobachtet, von denen zwei strukturell aufgeklärt werden konnten.

$Y_2Ge_3$  kristallisiert hexagonal mit den Abmessungen:

$$a = 3,93_5 \text{ \AA}, \\ c = 4,13_9 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 1,052.$$

Obwohl in den Röntgenogrammen der hergestellten Legierungen neben  $Y_2Ge_3$  immer Begleitphasen beobachtet wurden, ist die Isotypie mit  $Sc_2Si_3$  und  $Y_2Si_3$  ( $AlB_2$ -Defektstruktur) eindeutig erkennbar. Es wurden zwei Intensitätsrechnungen durchgeführt; eine für die Zusammensetzung „ $Y_2Ge_3$ “ und eine zweite für „ $YGe_2$ “. Aus Tab. 3 ersieht man, daß die

Tabelle 3. Röntgendiagramm und Intensitätsberechnung für  $Y_2Ge_3$  mit  $AlB_2$ -Defektstruktur;  $CrK\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	Int. <sub>beob.</sub>	Int. <sub>ber. (Y<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>)</sub>	Int. <sub>ber. (YGe<sub>2</sub>)</sub>
(0001)	76,5	76,9	sss	1,1	7,0
(10 $\bar{1}$ 0)	112,8	113,6	s	6,3	1,1
(10 $\bar{1}$ 1)	189,3	189,4	ssst	100,0	100,0
(0002)	306,0	306,2	s—m	14,7	16,2
(11 $\bar{2}$ 0)	338,4	338,9	mst	37,6	41,4
(11 $\bar{2}$ 1)	414,9	—	—	0,5	3,2
(10 $\bar{1}$ 2)	418,8	(420,1)	(s) Koinz.	1,8	0,4
(20 $\bar{2}$ 0)	451,2	(452,1)	(s) Koinz.	0,8	0,2
(20 $\bar{2}$ 1)	527,7	527,9	m	21,7	21,7
(11 $\bar{2}$ 2)	644,4	644,5	mst	38,8	42,6
(0003)	688,5	(688,9)	(ss) Koinz.	0,05	0,4
(20 $\bar{2}$ 2)	757,2	(757,5)	(m) Koinz.	1,5	0,3
(21 $\bar{3}$ 0)	789,6	789,6	sss	1,6	0,3
(10 $\bar{1}$ 3)	801,3	801,6	mst	25,4	25,3
(21 $\bar{3}$ 1)	866,1	866,3	st	59,8	59,5

<sup>3</sup> E. I. Gladyshevskii und E. J. Emes-Missenko, Strukt. Khim. 4, 861 (1963).

bessere Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Intensitäten für „ $Y_2Ge_3$ “ die Annahme einer Defektstruktur rechtfertigt.

Bei der Zusammensetzung  $YGe_2$  treten zwei verschiedene Kristallstrukturen auf. Lichtbogengeschmolzene und abgeschreckte  $YGe_2$ -Proben zeigen ein Röntgenogramm, das mit einer tetragonalen Zelle mit:

$$a = 4,060 \text{ \AA}, \\ c = 13,683 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 3,37$$

indiziert werden kann. Die vorhandenen Reflexe entsprechen der Regel:  $hkl$  nur mit  $h + k + l = 2n$ ;  $hk0$  nur mit  $h(k) = 2n$ ;  $hhl$  nur mit  $2h + l = 4n$ . Daraus ergibt sich als einzige mögliche Raumgruppe

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung Y—Ge (33,3/66,7);  $YGe_2$  mit  $ThSi_2$ -Typ;  $CrK\alpha$ -Strahlung

( $hkl$ )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	Int. <sub>beob.</sub>	Int. <sub>ber.</sub>
(101)	86,5	86,0	ssss	7,5
(004)	112,0	—	—	0,06
(103)	142,5	142,8	sm	30,2
(112)	187,0	187,4	st	100,0
(105)	254,5	254,5	mst	61,7
(200)	318,0	318,4	m	48,5
(211)	404,5	—	—	1,2
(116)	411,0	411,5	ssss	3,2
(107)	422,5	422,7	s	23,8
(204)	430,0	—	—	0,06
(008)	448,0	—	—	0,5
(213)	460,5	460,8	ssss	10,5
(215)	572,5	573,0	m	40,0
(220)	636,0	636,1	ss	23,0
(109)	646,5	—	—	1,5
(301)	722,5	—	—	0,5
(217)	740,5	740,9	m	35,9
(224)	748,0	—	—	0,05
(208)	766,0	—	—	1,7
(303)	778,5	778,8	sss	4,9
(312)	823,0	823,4	mst	51,8
(1110)	859,0	859,1	m	41,6
(305)	890,5	890,8	sm	32,8
(1011)	926,5	926,8	ssss	1,8
(219)	964,5	964,2	s	9,0

$D_{4h}^{19}$  — I  $4_1/amd$ . Außer den oben angeführten Auslöschungsgesetzen wurde ferner beobachtet, daß nur diejenigen  $hkl$ -Reflexe auftreten, für welche  $2k + l = 2n + 1$  oder  $4n$  gilt. Dies beschränkt die möglichen Punktlagen auf 16g), 8e) und 4a) oder 4b). Die Ähnlichkeit mit einem Pulverdiagramm von  $YSi_2$  deutet auf Isotypie mit der  $ThSi_2$ -Struktur. Mit 4 Y-Atomen in 4a) und 8 Ge-Atomen in 8e) mit dem freien Para-

meter  $z_{\text{Ge}} = 0,413$  erreicht man gute Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Intensitäten, wie Tab. 4 zeigt.

Eine Glühbehandlung dieser  $\text{YGe}_2$ -Probe bei  $1200^\circ\text{C}$  während 4 Stdn. (im evakuierten und zugeschmolzenen Quarzrohr) führt zur Bildung einer neuen Phase, deren Struktur, dem C 49-Typ ähnlich, noch nicht näher bestimmt wurde.

Eine weitere Verbindung existiert bei der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{YGe}_3$ , deren Röntgendiagramm übereinstimmend sowohl bei lichtbogengeschmolzenen als auch bei homogenisierten Proben zu beobachten ist.

Es ist zu bemerken, daß Scandium im Bereich um 66,6 At% Si bzw. Ge nur ein Disilicid bzw. Digermanid ausbildet, während Yttrium, wie auch Thorium und Uran, jeweils mehrere Phasen nahe der Zusammensetzung  $\text{TB}_2$  aufweisen<sup>4-8</sup>. Eine Erklärung für das gemeinsame Auftreten der  $\text{AlB}_2$ - und der  $\text{ThSi}_2$ -Struktur wurde von *Boller* und *Parthé*<sup>9</sup> vorgeschlagen, welche zeigten, daß die  $\text{ThSi}_2$ -Struktur eine Verwerfungsvariante der  $\text{AlB}_2$ -Struktur darstellt. Es wurde auch aufgezeigt, daß intermediäre Übergänge zwischen einer Verwerfungsstruktur und der dazugehörigen einfachen Struktur möglich sind. Die  $\text{ZrSi}_2$ -Struktur besitzt strukturelle Merkmale, die der  $\text{ThSi}_2$ -Struktur sehr ähnlich sind, wie z. B. zwei Arten von aufeinander senkrecht stehenden Si—Si-Zickzack-Ketten; doch kann die  $\text{ZrSi}_2$ -Struktur nicht als eine einfache Verwerfungsvariante der  $\text{AlB}_2$ -Struktur erklärt werden. Jedes Metallatom im  $\text{ZrSi}_2$  ist von 10 Si-Nachbarn umgeben, im  $\text{ThSi}_2$  oder  $\text{AlB}_2$  dagegen von 12 Atomen der anderen Art.

Diese Arbeit wurde von der Advanced Research Projects Agency, Office of the Secretary of Defense, unterstützt.

<sup>4</sup> *A. Kaufmann, B. Cullity* und *G. Bitsianes*, *J. Metals* **9**, 23 (1957) oder *Trans. AIME* **209**, 23 (1957).

<sup>5</sup> *A. G. Tharp, A. W. Searcy* und *H. Nowotny*, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 473 (1958).

<sup>6</sup> *A. Brown* und *J. J. Norreys*, *J. Instit. Metals* **89**, 238 (1961).

<sup>7</sup> *A. Brown* und *J. J. Norreys*, *J. Less Comm. Metals* **5**, 302 (1963).

<sup>8</sup> *P. Stecher, F. Benesovsky* und *H. Nowotny*, *Mh. Chem.* **94**, 549 (1963).

<sup>9</sup> *H. Boller* und *E. Parthé*, *Acta Crystallogr.* [Kopenhagen] **16**, 1095 (1963).