

Der Dreistoff: Vanadium—Silicium—Germanium

Von

H. Holleck, F. Benesovsky und H. Nowotny

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Februar 1965)

V—Si—Ge-Legierungen werden aus den Komponenten hergestellt und röntgenographisch untersucht. V_3Si und V_3Ge bilden eine lückenlose Mischreihe. Ebenso gehen die T1-Phasen V_5Si_3 und V_5Ge_3 homogen über, was auch für die C-stabilisierten Phasen mit teilweise aufgefüllter Mn_5Si_3 -Struktur gilt. $V_{11}Ge_8$ löst praktisch kein Silicid und steht mit $V_5(Si,Ge)_3$ und (Ge,Si)-Mischkristall im Gleichgewicht. Im Disilicid erfolgt ein Si/Ge-Austausch bis etwa 1:1 (1000° C Homogenisierungstemp.). Bei dieser Temp. tritt nach kurzen Glühzeiten das sogenannte Digermanid ($V_{17}Ge_{31}$) noch nicht in Erscheinung.

V—Si—Ge-alloys have been prepared out of the components and examined. V_3Si and V_3Ge do form a continuous solid solution, the same is true for V_5Si_3 and V_5Ge_3 either for the W_5Si_3 -structure or for the carbon stabilized Mn_5Si_3 -type phases. $V_{11}Ge_8$ does not dissolve any silicide. There are equilibria between $V_{11}Ge_8$, $V_5(Si,Ge)_3$ and a (Ge,Si)-solid solution. Silicon can be substituted by germanium in VSi_2 up to 1:1 (1000° C homogenizing temperature). At this temperature the so called digermanide ($V_{17}Ge_{31}$) does not occur after a short anneal.

Einige Dreistoffe von Übergangsmetallen mit Silicium und Germanium wurden bereits früher untersucht¹. Die Ähnlichkeit von Si und Ge bedingt vielfach das Auftreten analoger Phasen und deren weitgehende Mischbarkeit. Trotzdem ergeben sich gelegentlich charakteristische Unterschiede. Von dem hier zu beschreibenden Dreistoff: Vanadium—Silicium—Germanium sind die Randsysteme bezüglich der bestehenden Phasen und

¹ H. Nowotny, F. Benesovsky und Ch. Brukl, Mh. Chem. **92**, 365 (1961); P. Stecher, F. Benesovsky und H. Nowotny, Mh. Chem. **94**, 549 (1963).

deren Kristallstruktur fast vollständig bekannt^{2, 3, 4}. Vor kurzem erschien eine Untersuchung⁵ im Teilsystem: V_3Si — V_3Ge , die bezüglich der vollkommenen Mischbarkeit dieser Phasen im Einklang mit den hier mitzuteilenden Befunden steht*. *Savitzki, Baron, Efimov, Karasyk, Wylegshanina* und *Gladyshevski*⁵ haben neben den Gitterparametern in dieser Mischreihe auch Sprungtemperaturen gemessen.

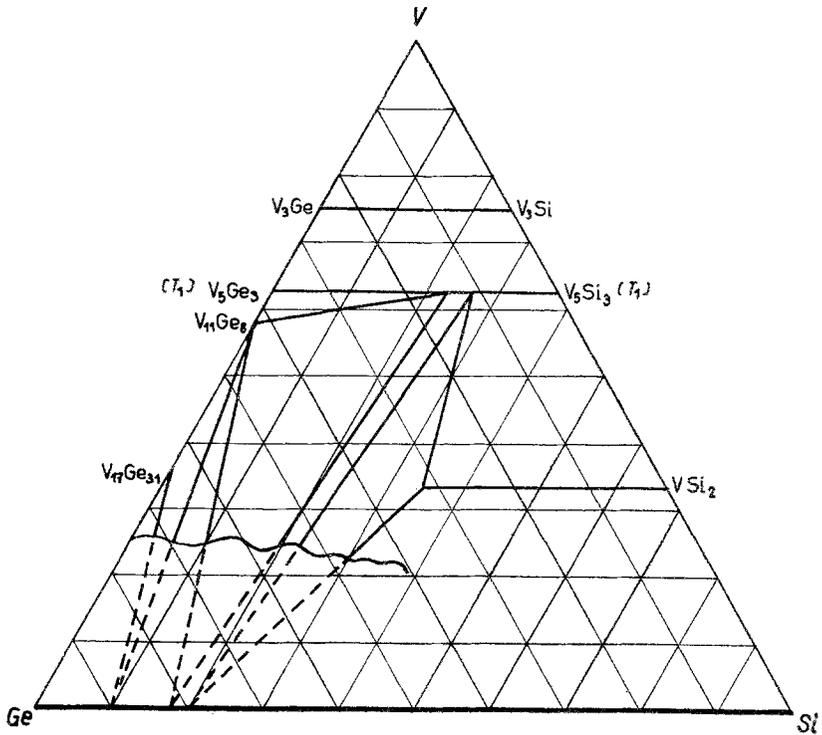


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoff: V—Si—Ge

Herstellung der Proben im Dreistoff

Diese erfolgte durch Heißpressen und Homogenisieren unter Argon bei 1300° C (12 Stdn.) für Vanadium-reiche und bei etwa 1000° C unter gleichen Bedingungen für Vanadium-arme Legierungen. Die Proben hatten nach Heißpressen metallisches Aussehen. Röntgenographische Unter-

* Vgl. auch Dissertat. *H. Holleck*, Univ. Wien, April 1964.

² *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *H. Schmid*, *Z. Metallkde.* **47**, 247 (1956).

³ *H. Holleck, H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **94**, 497 (1963).

⁴ *H. Stöhr* und *W. Klemm*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **247**, 305 (1939).

⁵ *E. M. Savitzki, W. W. Baron, Ju. W. Efimov, W. R. Karasik, T. W. Wylegshanina* und *E. I. Gladyshevski*, *J. neorg. Khim.* **9**, 2045 (1964).

suchungen derselben (Pulveraufnahmen mit Cr—K α -Strahlung) führten zu nachstehendem Ergebnis.

In Abb. 1 ist die Aufteilung der Phasenfelder wiedergegeben. Danach bestehen im Dreistoff zwei lückenlose Mischreihen der analogen und isotypen Phasen V_3Si — V_3Ge und $V_5Si_3(T1)$ — $V_5Ge_3(T1)$. Zum Beweis sind in Tab. 1 Gitterparameter für diese beiden Mischreihen angegeben. Man findet weitgehende Linearität in der Abhängigkeit vom Molenbruch

Tabelle 1. Gitterparameter der Mischphasen $V_3(Si, Ge)$; $V_5(Si, Ge)_3$ und $V_5(Si, Ge)_3C_x$

Zusammensetzung (Ansatz)	Typ	<i>a</i>	<i>c</i>
		in Å	
$V_3(Ge_{0,75}Si_{0,25})$	Cr ₃ Si	4,76 ₄	
$V_3(Ge_{0,50}Si_{0,50})$		4,74 ₇	
$V(Ge_{0,25}Si_{0,75})$		4,73 ₃	
$V_5(Ge_{0,75}Si_{0,25})_3$	T1 (W ₅ Si ₃)	9,54 ₅	4,83 ₅
$V_5(Ge_{0,50}Si_{0,50})_3$		9,50 ₅	4,80 ₅
$V_5(Ge_{0,25}Si_{0,75})_3$		9,45 ₅	4,77 ₅
$V_5(Ge_{0,75}Si_{0,25})_3$	D8 ₈ (Mn ₅ Si ₃) — Kohlenstoff- stabilisiert	7,25 ₅	4,94 ₀
$V_5(Ge_{0,50}Si_{0,50})_3$		7,21 ₅	4,91 ₅
$V_5(Ge_{0,25}Si_{0,75})_3$		7,18 ₀	4,88 ₅

des jeweiligen Germanids. An dieser Stelle sei bemerkt, daß infolge des Heißpressens geringe Mengen an Kohlenstoff eingeschleppt werden, was zur Bildung der entsprechenden C-stabilisierten V_5Si_3 - bzw. V_5Ge_3 -Phase (teilweise aufgefüllter D8₈-Typ) führen kann. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, tritt dabei ebenfalls eine lückenlose Mischreihe, entsprechend $V_5(Si, Ge)_3C_x$ auf. Bezüglich der Phasen V_5Ge_3 und $V_5Ge_3C_x$, die im Zusammenhang mit der Untersuchung des Zweisstoffes V—Ge vor kurzem beschrieben wurden³, sei bemerkt, daß der D8₈-Typ ohne Angabe über das stabilisierende Nichtmetall schon früher von Gladyshevski und Kusma⁶ gefunden wurde.

Die in der Zwischenzeit⁷ hinsichtlich Zusammensetzung genauer charakterisierte Kristallart $V_{11}Ge_8$ (früher V_3Ge_2) löst fast kein V-Silicid. Dagegen vermag die Phase VSi_2 V-Germanid bis etwa $VSiGe$ aufzunehmen, indem die Gitterparameter von: $a = 4,57$ und $c = 6,37$ Å (Literaturwerte: $a = 4,580$; $c = 6,383$ Å) auf $a = 4,68$ und $c = 6,55$ Å für $V(Si_{0,5}Ge_{0,5})_2$ anwachsen. Die Mischphase $V(Si, Ge)_2$ steht mit $V_5(Si, Ge)_3$ und einem Ge-reichen Mischkristall (Si, Ge) im Gleichgewicht. Damit ergibt sich ein wei-

⁶ E. I. Gladyshevski und J. B. Kusma, Dokl. Akad. Nauk, Ukrain. SSR 1958, 1208.

⁷ H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. 94, 1544 (1964).

teres Dreiphasenfeld: $V_5(Si,Ge)_3 + V_{11}Ge_8 + (Si,Ge)\text{-}Mk$. Allerdings ist die Lage der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration der (Si,Ge)-Mischkristalle recht unsicher, weil einerseits die C-stabilisierte $V_5(Si,Ge)_3$ -Phase stört und andererseits die Gleichgewichtseinstellung des (Si,Ge)-Mischkristalls erfahrungsgemäß außerordentlich träge ist (starkes Abweichen vom idealen Verhalten). Aus diesem Grunde sind auch die ermittelten Gitterparameter an Proben mit 15 At% V für den (Si,Ge)-Mischkristall zur Festlegung der Konoden im Zweiphasenfeld: $V(Si,Ge)_2 + (Si,Ge)\text{-}Mk$ nicht geeignet. Die früher als Digermanid bezeichnete Phase $V_{17}Ge_{31}$ wurde ebenfalls inzwischen aufgeklärt⁷. Sie kann als eine Defektstruktur VGe_{2-x} aufgefaßt werden und gehört strukturell zu einem Abkömmling des $TiSi_2$ -Typs. Die Phase $V_{17}Ge_{31}$, die erst nach genügend langen Glühzeiten gebildet wird, dürfte nicht erhebliche Mengen an V-Silicid aufnehmen.