

Untersuchungen im System Cer—Silicium—Germanium

Von

H. Haschke, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juni 1966)

Der Dreistoff Cer—Silicium—Germanium wird im Schnitt bei 900° C röntgenographisch untersucht. Die Legierungen wurden durch Reaktion im festen Zustand hergestellt. Die bekannten Phasen der Randsysteme konnten bestätigt werden. Ce_5Si_3 (Cr_5B_3 -Typ, T 2) ist mit Ce_5Ge_3 (Mn_5Si_3 -Typ) bis etwa 60 Mol% mischbar, umgekehrt reicht der homogene Bereich bis etwa 30 Mol% Ce_5Si_3 . Bei Ce_3Si_2 und $\text{Ce}_{\sim 1,2}\text{Si}$ erfolgt nur mäßiger Austausch von Si durch Ge. Lückenlose Mischreihen bestehen zwischen CeSi und CeGe sowie zwischen CeSi_2 (α - ThSi_2 -Typ) und CeGe_2 (α - ThSi_2 -Typ). Die orthorhombische Aufspaltung von CeGe_2 mit GdSi_2 -Typ geht mit zunehmendem Ge/Si-Austausch zurück.

An isothermic section (900° C) of the ternary system Cerium—Silicon—Germanium was examined by means of X-ray diffraction, the alloys being prepared by sintering. The crystal structure of the binary phases have been confirmed. Ce_5Si_3 (Cr_5B_3 -type) dissolves up to 60 Mole-% Ce_5Ge_3 , while the latter exhibits a homogenous region up to 30 Mole-% Ce_5Si_3 . The Si/Ge-substitution is not significant for Ce_3Si_2 and $\text{Ce}_{\sim 1,2}\text{Si}$. On the other hand there are complete series of solutions for CeSi—CeGe and CeSi_2 — CeGe_2 (having α - ThSi_2 -type). Ge/Si-substitution decreases the orthorhombic splitting of CeGe_2 having GdSi_2 -type.

Wegen der weitgehenden Ähnlichkeit von Silicium und Germanium zeichnen sich die Dreistoffe: Übergangsmetall—Si—Ge häufig durch das Vorliegen von Mischphasen Silicid—Germanid aus, doch findet man gelegentlich auch erhebliche Unterschiede zwischen dem System: T —Si einerseits mit T —Ge andererseits. Derartige Dreistoffe wurden bereits

früher untersucht, z. B. Th—Si—Ge¹, V—Si—Ge² und W—Si—Ge³. Nachstehend wird über röntgenographische Untersuchungen im System Ce—Si—Ge berichtet.

Der Zweistoff Cer—Silicium konnte kürzlich weitgehend geklärt werden⁴, dagegen sind nur vereinzelte Angaben für das Randsystem Cer—Germanium in der Literatur zu finden. Die lückenlose Mischreihe Si—Ge ist seit langem bekannt⁵.

Das System Cer—Silicium ist durch die in Tab. 1 angeführten Silicide charakterisiert, die mit Ausnahme von Ce_{~1,2}Si auch hinsichtlich der Kristallstruktur bestimmt sind. Erst vor kurzem ist das Silicid Ce_{~2}Si von *Gladyschewskii* und *Kripjakevitsch*⁶ als Ce₅Si₃ mit Cr₅B₃-Typ erkannt worden.

Im System Cer—Germanium sind die Phasen Ce₅Ge₃ mit Mn₅Si₃-Typ, CeGe mit FeB-Typ und CeGe₂ mit α -ThSi₂-Typ sowie mit GdSi₂-Typ sichergestellt (Tab. 1).

Probenherstellung

Die Proben wurden aus Cer mit 99,5% Ce und 0,25% O (Fluka A.G., Buchs), Silicium mit 99,7% Si (Ges. f. Elektrometallurgie m. b. H., Nürnberg) und Germanium rein (Soc. Générale Métallurgique du Hoboken) hergestellt.

Gemische von Cer-Feilspänen sowie Silicium- und Germanium-Pulver wurden kaltgepreßt, in evakuierten Quarzampullen eingeschmolzen und 50—100 Stdn. bei 900° C geglüht. Diese Zeit reichte im allgemeinen zur Homogenisierung aus. Es konnte keine Reaktion mit der Quarzoberfläche beobachtet werden; Proben mit Cergehalten größer als 50 At% waren infolge der erheblichen Reaktionswärmen aufgeschmolzen. Die Untersuchung der Proben erfolgte durch Pulveraufnahmen (Mark-Röhrchen, CrK α -Strahlung).

Ergebnisse

Auf Grund der röntgenographischen Befunde kann eine Phasenfeldaufteilung im Schnitt bei 900° C gemäß Abb. 1 vorgenommen werden. Im Randsystem Cer—Silicium ließen sich sämtliche Silicide, mit Ausnahme von CeSi_{~2} mit GdSi_{~2}-Typ bestätigen (Tab. 1). Bei Cer—Germanium wurden alle in der Literatur angegebenen Verbindungen wieder gefunden.

¹ P. Stecher, F. Benesovsky und H. Nowotny, Mh. Chem. **94**, 549 (1963).

² H. Holleck, F. Benesovsky und H. Nowotny, Mh. Chem. **96**, 570 (1965).

³ H. Nowotny, F. Benesovsky und Ch. Brukl, Mh. Chem. **92**, 365 (1961).

⁴ F. Benesovsky, H. Nowotny, R. Rieger und H. Rassaerts, Mh. Chem. **97**, 221 (1966).

⁵ M. Hansen und K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill 1958, S. 774; R. P. Elliott, First Supplement, McGraw Hill 1965, S. 489.

⁶ E. I. Gladyschewskii und P. I. Kripjakevitsch, Neorg. Materiali **1**, 702 (1965).

Ebenso besteht gute Übereinstimmung hinsichtlich der Gitterparameter, die lediglich bei $\text{CeGe}_{1.2}$ ($\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typ) etwas von den Literaturwerten abweichen. Indessen wird schon von *Gladyschewskii*⁷ ein merklicher homogener Bereich vermutet, der die zwei verschiedenen Wertepaare (a und c) erklären soll.

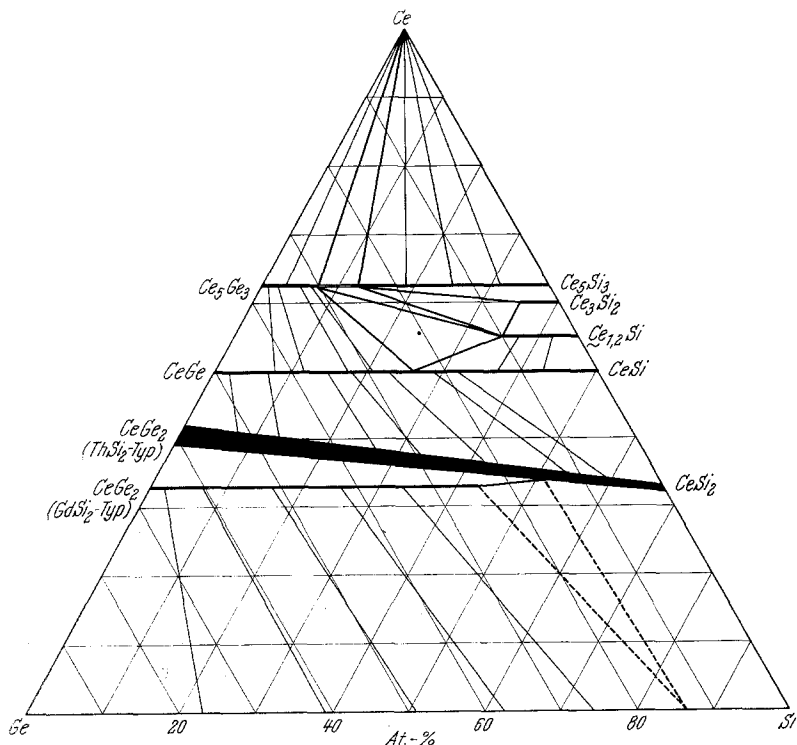


Abb. 1.

Im Dreistoff tritt keine ternäre Phase auf, doch findet man, wie zu erwarten, weite Mischbereiche zwischen Siliciden und Germaniden.

Der Schnitt: $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{—Ce}_5\text{Ge}_3$

Die geringe Mischungslücke zwischen dem Cr_5B_3 -Typ (T 2) und Mn_5Si_3 -Typ steht im Einklang mit analogen Befunden der Silicid-Systeme, bei welchen weitgehende Mischbarkeit zwischen dem W_5Si_3 -Typ (T 1) und Mn_5Si_3 -Typ beobachtet wurde⁸. Die Parameter der Mischphasen $\text{Ce}_5(\text{Si,Ge})_3$ und $\text{Ce}_5(\text{Ge,Si})_3$ weisen einen monotonen Gang auf (Abb. 2).

⁷ E. I. Gladyschewskii, J. Strukt. Khim. 5, 568 (1964).

⁸ H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem. 87, 447 (1956).

Es sei noch bemerkt, daß die Mn_5Si_3 -Phase gelegentlich durch geringe Mengen an Nichtmetall stabilisiert wird und dann die T 1- oder T 2-Phase unterdrückt. Der Einfluß solcher Nichtmetalle ist bei den S. E.-Siliciden und -Germaniden bisher nicht systematisch untersucht worden.

Tabelle 1. Strukturdaten von Cersiliciden und -germaniden

Verbindung	Strukturtyp	Gitterkonstanten Å	
		Literaturwerte	Diese Arbeit
$Ce_5Si_3(Ce \sim_2Si)^4$	Cr_5B_3	$a: 7,89^6$ $c: 14,04$	$a: 7,89$ $c: 13,77$
Ce_3Si_2	U_3Si_2	$a: 7,80_5^4$ $7,79^6$ $c: 4,34_9$ $4,36$	$a: 7,81_7$ $c: 4,30_8$
$Ce \sim_{1,2}^4$	unbekannt		
$CeSi$	FeB	$a: 8,306^9$ $b: 3,967$ $c: 5,978$	$a: 8,30_1$ $b: 3,95_7$ $c: 5,97_5$
$CeSi \sim_2$	$GdSi_2^{10, 15 *}$	$a: 4,19^{15}$ $a' \text{ bzw. } b: 4,13$ $c: 13,92$	unter den gewählten Bedingungen nicht beobachtet
$CeSi_2$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$a: 4,19^{15}$ $c: 13,93$	$a: 4,19_0$ $c: 13,92$
Ce_3Ge_3	Mn_5Si_3	$a: 8,875^{12, 13}$ $c: 6,570$	$a: 8,87_0$ $c: 6,58_8$
$CeGe$	FeB	$a: 8,354^9$ $b: 4,082$ $c: 6,033$	$a: 8,33_7$ $b: 4,06_1$ $c: 6,04_5$
$CeGe_{2-x}^{**}$	$\alpha\text{-ThSi}_2^{7, 14}$	$a: 4,21^{14}$ $4,27^7$ $c: 14,18_2$ $14,08$	$a: 4,20_5$ $c: 14,24$
$CeGe \sim_2$	$GdSi_2^7$	$a: 4,36^7$ $b: 4,26$ $c: 14,07$	$a: 4,34_8$ $b: 4,23_6$ $c: 14,09$

* Gelegentlich auch als $GdSi_{1,7}$ -Typ bezeichnet.

** Nach Gladyschewskii (loc. cit.) homogener Bereich.

⁹ E. Parthé, D. Hohnke, W. Jeitschko und O. Schob, Naturwiss. **52**, 155 (1964); vgl. auch D. Hohnke und E. Parthé, Acta Cryst. **20**, 572 (1962).

¹⁰ J. A. Perry, I. Binder und E. Post, J. Physic. Chem. **63**, 616 (1959).

¹¹ L. Brewer und O. Krikorian, J. Electrochem. Soc. **103**, 38 (1956); UCLR 2544, 2888 (1955).

¹² J. Arbuckle und E. Parthé, Acta Cryst. **15**, 1205 (1962).

¹³ E. I. Gladyschewskii, J. Strukt. Khim. **5**, 919 (1964).

¹⁴ E. I. Gladyschewskii, Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR Nr. 3, 294 (1959).

¹⁵ E. I. Gladyschewskii und P. I. Kripjakewitsch, J. Strukt. Khim. **5**, 853 (1964).

Der Bereich zwischen 50 und 62,5 At% Ce

In den hier auftretenden Phasen Ce_3Si_2 und $Ce_{\sim 1,2}Si$ erfolgt nur ein mäßiger Austausch von Silicium durch Germanium. Dies ist offensichtlich durch das Fehlen der entsprechenden Germanide bedingt.

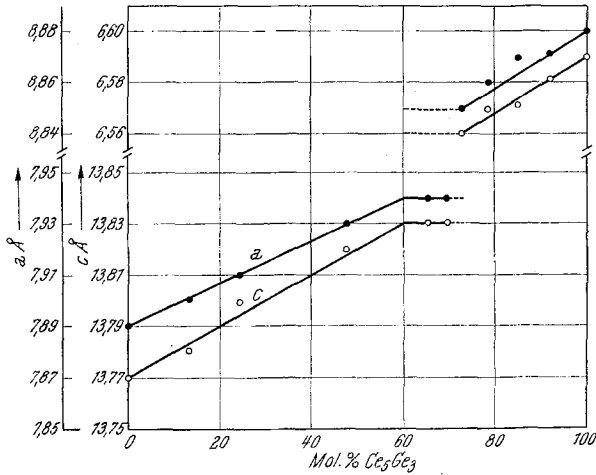


Abb. 2.

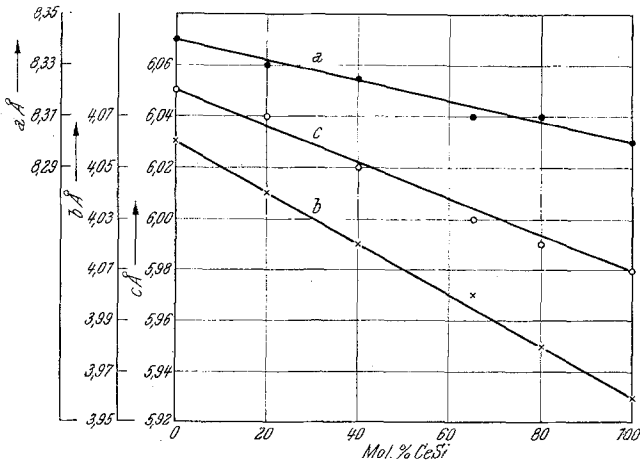


Abb. 3.

Der Schnitt: CeSi—CeGe

Wie Abb. 3 erkennen läßt, besteht eine lückenlose Mischreihe zwischen diesen isotypen Phasen. Eine Mischphase der ungefähren Zusammensetzung $CeSi_{\sim 0,5}Ge_{\sim 0,5}$ steht mit $Ce_5(Ge,Si)_3$ und $Ce_{\sim 1,2}(Si, Ge)$ im Gleichgewicht.

Das Ce-arme Gebiet

Vom Cerdisolucid (α -ThSi₂-Typ) ausgehend, besteht offensichtlich ein kontinuierlicher Austausch Si—Ge (Abb. 4), wobei allerdings auch bei wiederholten Ansätzen gleichzeitig eine Verschiebung nach der Cer-reiche-

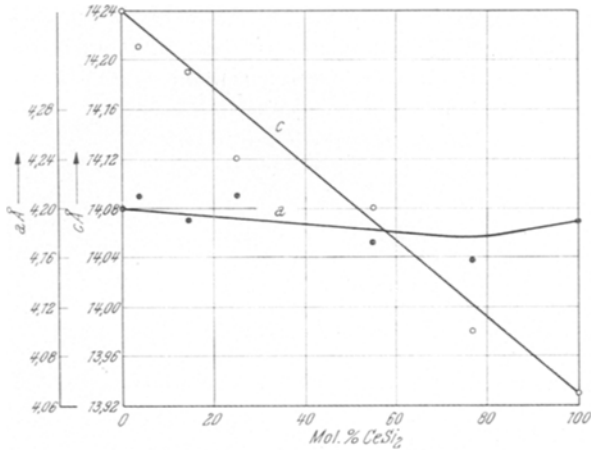


Abb. 4.

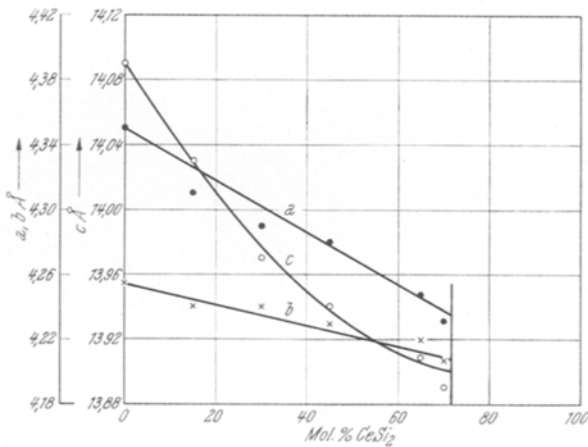


Abb. 5.

ren Seite auftritt. Mit anderen Worten, der α -ThSi₂-Typ des Cer-digermanids weist einen beträchtlichen Germaniumunterschuß auf (CeGe_{2-x}, $x \approx 0,5$), da eine Substitution Ge—Ce nicht wahrscheinlich ist. Andererseits beobachtet man den GdSi₂-Typ bei der stöchiometrischen Zusammensetzung, obwohl vielfach die beiden Typen gerade in der um-

gekehrten Reihenfolge in Erscheinung treten (α -ThSi₂-Typ bei 66,6 At% Si und GdSi₂-Typ bei Si-Unterschuß). Die im Ce—Ge-System deutlich getrennten Disilicid-Typen gleichen sich bei Ge—Si-Austausch an, d. h., wie aus Abb. 5 ersichtlich, geht die Aufspaltung des GdSi₂-Typs immer stärker zurück, so daß es so aussieht, als ob CeGe₂ ebenfalls in CeSi₂ (α -ThSi₂-Typ) überginge. So kann man an einer Probe mit 33,0 At% Ce, 47,0 At% Si und 20,0 At% Ge keinerlei Aufspaltung mehr beobachten. Es verbleibt demnach ein schmales Dreiphasenfeld: Ce(Si,Ge)_{2-x}(α -ThSi₂-Typ) + Ce(Ge, Si)₂(GdSi₂-Typ) + (Ge, Si)-Mischkristall. Die Konoden wurden aus dem Gang der Gitterparameter ermittelt.