

Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen Chrom—Silicium (Germanium)—Arsen

Von

H. Boller, H. Wolfsgruber und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juli 1967)

Durch Sintern und Schmelzen hergestellte Proben in den Dreistoffen: Cr—Si—As und Cr—Ge—As werden nach Homogenisieren röntgenographisch untersucht. Die Gleichgewichte werden für einen isothermen Schnitt ermittelt. Die Phase $\text{Cr}_{\sim 4}\text{As}$ ist sowohl mit Cr_3Si wie mit Cr_3Ge lückenlos mischbar. In den T1-Phasen erfolgt ein merklicher Si/As- bzw. Ge/As-Austausch. Eine Stapelvariante, die in der Nachbarschaft des Defekt-Digermanids $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ auftritt, nämlich $\text{Cr}_{\sim 37}\text{Ge}_{\sim 59}\text{As}_{\sim 4}$ wird beobachtet und als isotyp mit $\text{Rh}_{10}\text{Ge}_{17}$ erkannt.

Samples prepared by sintering and melting of the respective powder mixtures Cr—Si—As and Cr—Ge—As have been examined by X-rays after homogenization; the phase equilibria for an isothermic section were established. $\text{Cr}_{\sim 4}\text{As}$ is forming solid solutions with the corresponding phases Cr_3Si and Cr_3Ge . An extended Si/As and Ge/As-substitution takes place within the T1-phase. In the vicinity of the defect-digermanide $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ a new stacking type of formula $\text{Cr}_{\sim 37}\text{Ge}_{\sim 59}\text{As}_{\sim 4}$ has been observed; the crystal structure has been recognized as to be that of $\text{Rh}_{10}\text{Ge}_{17}$.

Im Rahmen von Untersuchungen an Dreistoffen vom Typ $T—M—M'$ wurden die Systeme Cr—Si—As und Cr—Ge—As untersucht, da über das kristalchemische Verhalten der Kombinationen $T—M^{\text{IV}}—M^{\text{V}}$ sehr wenig bekannt ist*. Außerdem sollte das Verhalten bei Ge/As- und Si/As-Austausch im Bereich der Phasen $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ und CrSi_2 geprüft werden.

* T = Übergangsmetall; M = Metametal oder B-Element.

Probenherstellung

Das System: Cr—Si—As

Die gut vermischten Pulver der Komponenten wurden in den entsprechenden Verhältnissen in evakuierte Quarzampullen eingeschmolzen, 160 Stdn. bei 800—900° C gegläht und nach erneutem Zerreiben einer Homogenisierung bis zu 100 Stdn. bei 900° unterworfen. Wegen der oberhalb von 800° C ablaufenden Zerfallsreaktion von $\text{Cr}_{\sim 4}\text{As}^1$ erfolgte die thermische Behandlung im Bereich von 20 At% As bei 770° C (bis zu 100 Stdn.). Die Einsätze waren auch nach der Reaktion pulverförmig.

Das System: Cr—Ge—As

Wegen der Reaktionsträgheit des Germaniums wurden die bei 1000° C (4 Stdn.) abreagierten Einsätze im Hochfrequenzofen niedergeschmolzen. Nach Öffnen der Ampullen und erneutem Pulvern wurde bei 800° C bis zu 340 Stdn. homogenisiert mit Ausnahme jener Proben, die im Bereich $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ — Cr_3Ge — $\text{Cr}_{3+x}(\text{Ge}, \text{As})$ liegen und bei 1000° C (72 Stdn.) gegläht wurden. Die Untersuchung erfolgte mit Hilfe von Pulveraufnahmen (Filmaufnahmen mit Cr—K α , Diffraktometeraufnahmen mit Cu—K α).

Die Randsysteme

Struktur und Gitterparameter der Phasen $\text{Cr}_{\sim 4}\text{As}$ und Cr_2As^2 konnten bestätigt werden. Bereits *Årstad* und *Nowotny*² vermuteten die Existenz einer Hochtemperaturphase bei der Zusammensetzung Cr_3As_2 . *Yuzuri*³ fand eine derartige Phase und gab dafür eine tetragonale Zelle an. Die Existenz der „ Cr_3As_2 “-Phase ließ sich nach Abschrecken einer oberhalb

Tabelle 1. Gitterparameter von CrAs

Cr/As Ansatz in At%	a Å	b Å	c Å	Zell- volumen (Å ³)	Glüh- temp., °C	Literatur
(CrAs)	5,65 ₀	3,46 ₅	6,20 ₅	121,5	—	1
(CrAs)	5,74 ₀	3,48 ₆	6,22 ₂	124,5	—	2
(CrAs)	5,73	3,48	6,21	123,8	—	3
50/50	5,65 ₀	3,45 ₃	6,21 ₃	121,2	900—1000	
52/48	5,64 ₁	3,49 ₀	6,21 ₀	122,3		
55/45	5,65 ₂	3,47 ₃	6,20 ₈	121,9		
58/42	5,62 ₃	3,45 ₄	6,17 ₅	119,9		
55/45	5,73	3,48	6,21	123,8	770	

¹ L. Hollan, P. Lecocq und A. Michel, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **260**, 2233 (1965).

² O. Årstad und H. Nowotny, Z. physik. Chem. (B) **38**, 461 (1938).

³ M. Yuzuri, J. physic. Soc. [Japan] **15**, 2007 (1960).

950° C geglühten Probe erneut bestätigen. Das Röntgenogramm dieser so erhaltenen Phase „Cr₃As₂“ stimmt mit jenem von *Yuzuri* überein. Die von

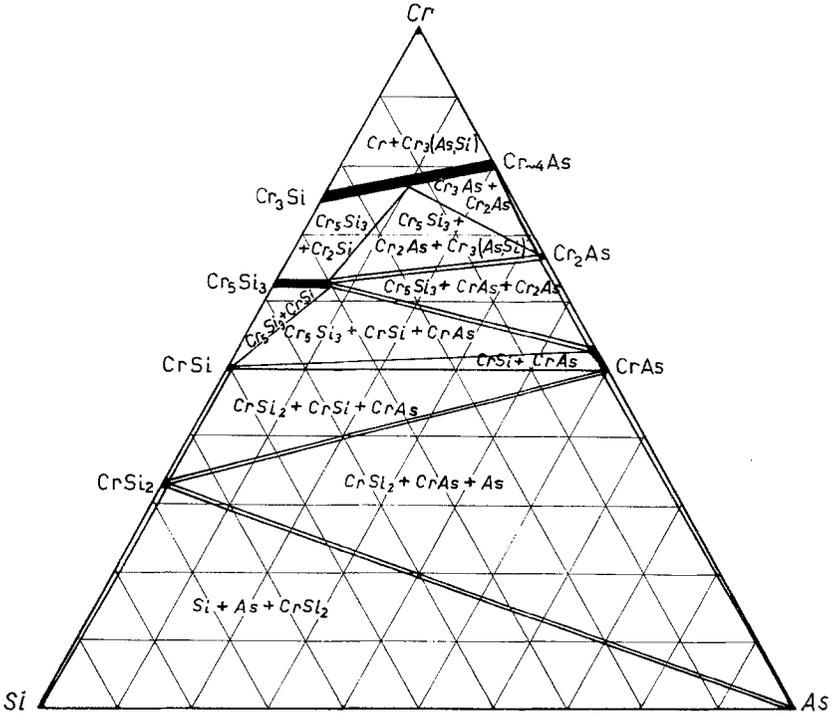


Abb. 1. Dreistoff: Chrom—Silicium—Arsen, Schnitt bei 90°

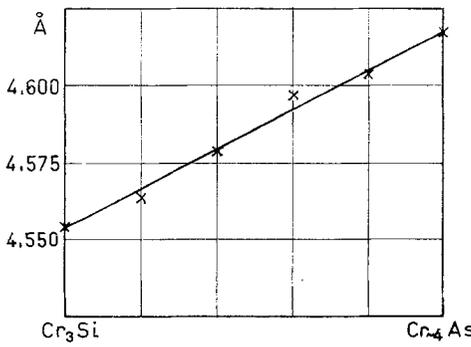


Abb. 2. Gang der Gitterparameter von Mischkristallen Cr₃Si—Cr ~ ₄As

verschiedenen Autoren angegebenen Gitterparameter^{1, 2, 3} der Phase CrAs weichen zum Teil merklich voneinander ab. Es stellte sich heraus, daß CrAs einen homogenen Bereich besitzt, der sich nach der chromreichen Seite erstreckt. Damit lassen sich die verschiedenen Gitterparameter verstehen (Tab. 1). Allerdings ist kein einfacher Zusammenhang mit der Zu-

sammensetzung zu beobachten, so daß auch die thermische Behandlung von Einfluß sein dürfte. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß sicher noch weitere Hochtemperatur- oder metastabile Phasen im Bereich zwi-

schen CrAs und dem Cr-reichen Teil bestehen. Die von *Yuzuri*³ als Cr₅As bezeichnete Phase ist zweifellos mit Cr_{~4}As (A 15-Typ) identisch, wie man aus dem Vergleich der entsprechenden Röntgendaten erkennen kann.

Die Existenz der Phasen Cr₃Si, Cr₅Si₃, CrSi und CrSi₂⁴ ließ sich wieder nachweisen. Ebenso werden alle bisher beschriebenen Chromgermanide

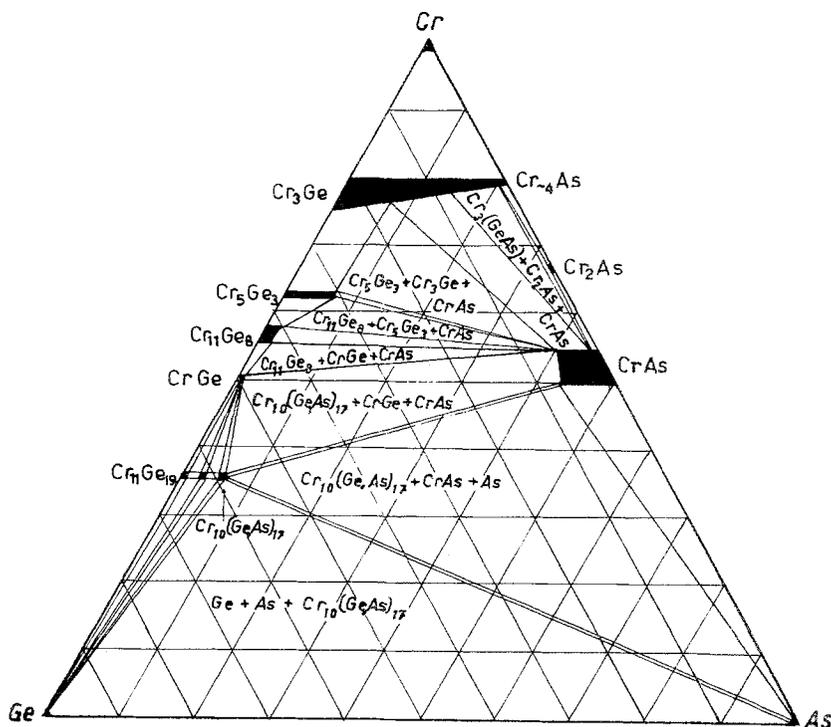


Abb. 3. Dreistoff: Chrom—Germanium—Arsen, Schnitt bei 800° C

Cr₃Ge⁵, Cr₅Ge₃⁶, CrGe⁵, Cr₁₁Ge₈⁷ und Cr₁₁Ge₁₉^{7, 8} bestätigt. Die Verbindungen SiAs, SiAs₂ bzw. GeAs und GeAs₂ bilden sich bei den gewählten Versuchsbedingungen nicht⁹.

⁴ B. Aronsson, T. Lundström und St. Rundquist; Borides, Silicides, and Phosphides; Methuen, London 1965.

⁵ H. J. Wallbaum, Naturwissensch. **32**, 76 (1944).

⁶ E. Parthé und J. Norton, Acta Cryst. **11**, 14 (1958).

⁷ H. Völlenkne, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1544 (1964).

⁸ H. Völlenkne, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Z. Kristallogr. **124**, 9 (1967).

⁹ W. B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, New York, 1958.

Tabelle 2. Auswertung einer Diffraktometeraufnahme von $\text{Cr}_{\sim 37}\text{Ge}_{\sim 59}\text{As}_{\sim 4}$; nur Reflexe mit $I_{\text{ber}} > 50$ berücksichtigt

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gem.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	I , gesch.	I , ber.
(10,10)	44,3	44,2	s	350
(200)	71,6	71,0	ss	105
(210)	88,4	88,7	ss	145
(217)	102,1	102,0	sst	800
(11,17)	112,1	112,0	ssst	1000
(21,10)	115,7	115,2	ssst	765
(10,20)	123,7	123,7	ss	100
(11,20)	141,9	141,4	sst	385
(220)		141,9		470
(223)	145,0	144,3	ms	70
(10,24)	170,4	170,3	ms	90
(313)	179,8	179,7	mst	150
(30,10)	186,1	186,1	st	530
(31,14)	229,3	229,3	s	50
(31,17)	254,4	253,9	ms	75
(21,25)		254,2		105
(10,30)	256,8	256,1	s	15
(32,10)		257,0		155
(21,27)	282,0	281,8	mst	200
(414)	306,1	305,7	ms	20
(00,34)		306,2		100
(30,24)	312,2	312,5	ms	150
(417)	314,3	314,5	ms ⁺	155
(21,30)	327,2	327,0	s ⁺	40
(41,10)		328,0		22
(40,14)	335,6	335,6	ss	55
(420)	354,5	354,7	s	105
(423)	357,4	357,1	s ⁻	75
(33,14)	370,9	371,1	ss	60
(20,34)	377,7	377,3	m	135
(32,24)	383,1	383,1	m	125
(32,27)	424,9	423,6	st	20
(00,40)		423,8		15
(33,20)		425,1		220

Der Dreistoff Cr—Si—As

Im Dreistoff (Abb. 1) tritt bei 900° C keine ternäre Phase auf, was mit der hohen Stabilität der Chromsilicide zusammenhängen dürfte; Cr_3Si und $\text{Cr}_{\sim 4}\text{As}$ bilden jedoch einen lückenlosen Mischkristall. Als Beweis sei der Gang der Gitterparameter in Abb. 2 angeführt. Die übrigen binären Verbindungen besitzen außer der T1-Phase keine merkliche Ausdehnung des homogenen Bereiches im Dreistoff.

Der Dreistoff Cr—Ge—As

Der Dreistoff (Abb. 3) ist wieder durch lückenlose Mischkristallbildung im Bereich des A 15-Typs charakterisiert. Außer einem begrenzten Homogenitätsbereich in der T1-Phase (ähnlich wie beim analogen Si-System) ist noch ein ziemlich ausgedehnter Bereich der CrAs-Phase festzustellen, der offensichtlich durch einen Austausch von As durch Ge-Atome entsteht, da sich das Zellvolumen praktisch nicht ändert. Im allgemeinen sind die homogenen Bereiche hier größer als im Dreistoff Cr—Si—As, was man auf den geringeren Unterschied der Radien von Ge und As zurückführen kann.

Der Bereich der Phase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ im Dreistoff

Wie früher gezeigt^{8, 10}, leitet sich vom TiSi_2 -Typ durch systematische Verschiebung gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung eine einheitliche Klasse von Strukturtypen ab, die bei gleicher Unterzelle des metallischen Teilgitters eine verschiedene Stapelung in der *c*-Achse aufweisen. Die tetragonalen Strukturen können durch die allgemeine Formel T_nM_{2n-m} beschrieben werden und zeigen eine auffällige Korrelation mit der Valenzelektronen-Konzentration. Der Einbau von Chromarsenid in $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ führt zu neuen Stapelvarianten des TiSi_2 -Defekt-Typs. Die Diffraktometeraufnahme einer Probe der Zusammensetzung $\text{Cr}_{\sim 37}\text{Ge}_{\sim 59}\text{As}_{\sim 4}$ läßt sich tetragonal mit den Gitterparametern $a = 5,784$ und $c = 47,33 \text{ \AA}$, $c'/a = 0,817$, indizieren, was einer Vervielfachung von 10 Unterzellen entspricht. Durch Einbau von Arsen kommt es zu einer Erhöhung der Valenzelektronen-Konzentration (*V. E. K.*), woraus sich in Übereinstimmung mit den früher beobachteten Regelmäßigkeiten¹⁰ der Gesamtdefekt an *B*-Element entsprechend $\text{Cr}(\text{As}, \text{Ge})_{1,70}$ erhöht, ähnlich wie das beim Einbau von Fe in $\text{MnSi}_{1,73}$ gemäß $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}_{1,68}$ ¹⁰ der Fall ist. In Tab. 2 ist die Auswertung der Diffraktometeraufnahme wiedergegeben; die Intensitätsrechnung (Ge und As statistisch verteilt) wurde mit Hilfe der Atomparameter für $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ durchgeführt¹¹. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten.

Dem US-Government wird für teilweise Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

¹⁰ H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **97**, 506 (1966).

¹¹ H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 109 (1967).