

Eine Cr₂As-Phase mit Fe₂P-Typ (Kurze Mitteilung)

Von

H. Wolfsgruber, H. Boller und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. April 1968)

Bei der Untersuchung der Dreistoffe: Chrom—Silicium (Germanium)—Arsen wurde bereits auf die Existenz von Hochtemperatur-Phasen im Bereich zwischen CrAs und Chrom hingewiesen¹. Bei Ansätzen gemäß 33 At% As, die von etwa 1050° C abgeschreckt wurden, konnte eine neue Kristallart gefaßt werden, die Isotypie mit der Fe₂P-Struktur vermuten ließ. Nach Glühen bei 800° C (140 Stdn.) geht diese Phase in den schon bekannten Cu₂Sb-Typ über².

Von der neuen Modifikation gelang es Kristallfragmente (Zwillinge) zu isolieren, die eine einwandfreie Zuordnung zum Fe₂P-Typ erlaubten (DK- und Weißenberg-Aufnahmen mit Cu—K-Strahlung). Als Gitterparameter findet man:

$$a = 6,30_7, \quad c = 3,44_5 \text{ \AA};$$

$$c/a = 0,546.$$

Wegen der gegenüber Cr₂As (Cu₂Sb-Typ) etwas höher berechneten Dichte ($\rho = 7,5 \text{ g/cm}^3$) von Cr₂As (Fe₂P-Typ) kann man auf eine etwas chromreichere Zusammensetzung schließen, die vermutlich durch As-Defekt erklärt werden kann. Tatsächlich treten bei den Proben mit 33 At% As (abgeschreckt) immer geringe Mengen an Cr₃As₂ auf. Die Fe₂P-Struktur für die neue Phase wird durch Tab. 1 bewiesen; es ergibt sich mit den Atomparametern:

¹ H. Boller, H. Wolfsgruber und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 2356 (1967).

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

$$x_{\text{CrI}} = 0,25,$$

$$x_{\text{CrII}} = 0,595,$$

$$z_{\text{AsII}} = 0,055$$

sehr gute Übereinstimmung. Als interatomare Abstände errechnet man die nachstehenden Werte: Cr_I—Cr_I = 2,731; Cr_I—Cr_{II} = 2,775; Cr_I—Cr_{II} = 2,820; Cr_I—As_I = 2,416; Cr_I—As_{II} = 2,335; Cr_{II}—As_I = 2,708; Cr_{II}—As_I = 2,455; Cr_{II}—As_{II} = 2,554. Bemerkenswert ist der sehr kurze Cr—As-Abstand im trigonalen Prisma, der mit 2,335 Å noch etwas kürzer ist als in dem tetragonalen Cr₂As (2,46 Å). Der Vergleich der Zellabmessungen von Cr₂As (hexag.) und Cr₂As (tetrag.) legt einen genetischen Zusammenhang der beiden Strukturen nahe. So ist: $a_{\text{tetr.}} \approx$

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von Cr₂As (Fe₂P-Typ) (CrK α -Strahlung)

<i>(hkl)</i>	10 ³ · sin ² $\theta_{\text{gem.}}$	10 ³ · sin ² $\theta_{\text{ber.}}$	<i>I</i> _{gesch.}	<i>I</i> _{ber.}	Bem.
(001)	110,3	110,6	sss (<i>d</i>)	19,0	(<i>K</i>)
(110)	132,0	131,9	m	108,3	
(101)	155,2	154,5	ms	85,3	
(200)	—	175,9	—	10,1	
(111)	242,5	242,5	sst	418,5	
(201)	287,1	286,5	sst ⁺	530,5	
(210)	307,2	307,8	st	189,7	
(300)	395,3	395,8	st	235,7	
(211)	418,3	418,4	st ⁺	265,1	
(002)	442,5	442,2	mst	135,4	
(102)	—	486,2	—	24,4	
(301)	507,0	506,4	sss	5,8	(<i>K</i>)
(220)	527,9	527,8	s	48,5	
(310)	571,3	571,7	ss ⁻	32,3	
(112)	574,8	574,2	s	66,8	
(202)	617,6	618,1	ss	25,3	(<i>K</i>)
(221)	637,8	638,3	ss	9,3	(<i>K</i>)
(331)	682,4	682,3	ms	76,7	
(400)	—	703,7	—	19,9	
(212)	750,0	750,1	st	193,1	
(401)	—	814,2	—	7,2	
(320)	834,6	835,6	sss	29,6	
(302)	838,4	838,0	sst	324,3	
(410)	924,0	923,6	sst	309,3	
(321)	946,3	946,2	ssst	1000,0	
(222)	969,8	970,0	st	198,7	

(*K*) = Koinzidenz mit Cr₃As₂.
(*d*) = diffus.

$\approx c_{\text{hex}}$ und $c_{\text{tetr.}} \approx a_{\text{hex}}$. Aus dem ebenen Element in Abb. 1 kann durch Abfolge gemäß einer Sequenz $\vec{1} \overleftarrow{2} \vec{1} \overleftarrow{2}$ senkrecht zur a -Achse der tetragonale Typ erzeugt werden. Dabei wird von einer Schicht zur nächsten das ebene Bauelement um 180° gedreht (durch Pfeil symbolisiert). Die

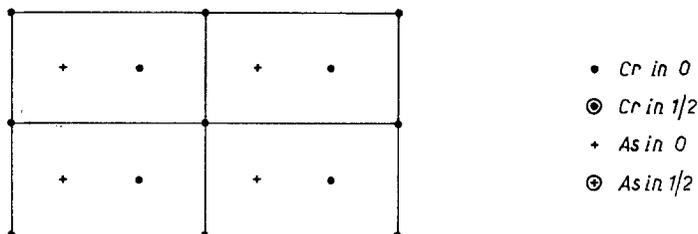


Abb. 1. Ebenes Bauelement im Cu_2Sb - und Fe_2P -Typ

Fe_2P -Struktur von Cr_2As läßt sich dagegen durch eine 6er Folge in der $[210]$ -Richtung deuten, gemäß $\vec{1} \overleftarrow{2} \overleftarrow{3} \overleftarrow{4} \overleftarrow{5} \overleftarrow{6} \vec{1} \overleftarrow{2} \overleftarrow{3} \overleftarrow{4} \overleftarrow{5} \overleftarrow{6} \dots$. Das erzeugende Element ist bei den Schichten 2, 3, 5, 6 etwas gewellt. Der

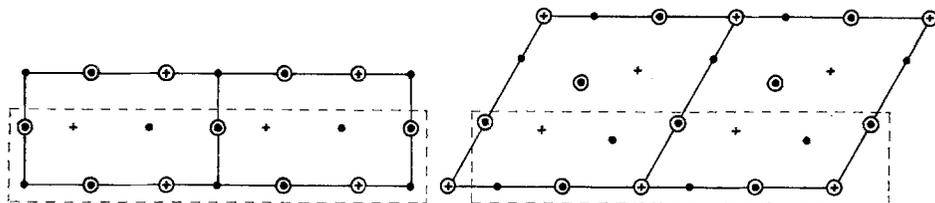


Abb. 2. Zwei aufeinanderfolgende Schichten im Cu_2Sb - (linkes Bild) und im Fe_2P -Typ (rechtes Bild)

Zusammenhang der beiden Strukturen ist für zwei unmittelbar aufeinander folgende Schichten in Abb. 2 zu ersehen.

Die Cr_2As -Phase mit Fe_2P -Typ stellt im übrigen den Ursprung für eine Mischphase $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{As}$ dar, die bereits von *Hollan* und *Lecocq*³ beschrieben wird. Diese Autoren waren der Ansicht, daß es sich bei CrFeAs um eine ternäre Kristallart im System: $\text{Cr}-\text{Fe}-\text{As}$ handle. Die ange-

Tabelle 2. Achsenverhältnis c/a in der Cr_2As -Mischphase (Fe_2P -Typ)

Zusammensetzung	c/a
Cr_2As	0,546
$\text{Cr}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{As}$	0,576
CrFeAs	0,584

³ L. *Hollan* und P. *Lecocq*, C. R. Groupe 8, **260**, 6616 (1965).

gegebenen Gitterparameter konnten für ein atomares Verhältnis $\text{Cr}/\text{Fe} = 1$ und 2 bestätigt werden. Daraus ergibt sich ein einheitlicher Verlauf der Gitterparameter von Cr_2As bis CrFeAs . Interessant ist der starke Gang des Achsenverhältnisses c/a infolge der Substitution Fe/Cr (Tab. 2). Der Cr/Fe -Austausch bedingt eine Stabilisierung der Hochtemperatur-Form von Cr_2As nach tieferen Temperaturen zu. Die neue binäre Phase entspricht der Hochtemperatur-Modifikation von Co_2As und Pd_2As .

Die Arbeit wurde teilweise vom US-Government unterstützt, wofür wir danken.