

## Gemischte Pnictide mit geordnetem TiP-Typ ( $\text{Ti}_2\text{SC}$ -Typ)\*

Von

H. Boller

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. März 1972)

### *Mixed Pnictides with Ordered TiP-Type ( $\text{Ti}_2\text{SC}$ -Type)*

The phases  $\text{Ti}_2\text{PSb}$ ,  $\text{Zr}_2\text{PSb}$ , and  $\text{Hf}_2\text{PSb}$  crystallize with  $\text{Ti}_2\text{SC}$  structure (H-phases). TiP and TiAs form a continuous solid solution with partial ordering of the P and As atoms at 800 °C.

Die Phasen  $\text{Ti}_2\text{PSb}$ ,  $\text{Zr}_2\text{PSb}$  and  $\text{Hf}_2\text{PSb}$  kristallisieren im  $\text{Ti}_2\text{SC}$ -Typ (H-Phasen). TiP and TiAs bilden bei 800 °C eine vollständige Mischreihe mit teilweiser Ordnung der P- und As-Atome.

Der TiP-Typ nimmt eine Mittelstellung zwischen dem NaCl- und dem NiAs-Typ ein<sup>1</sup>. Das B-Element verteilt sich auf zwei kristallographisch verschiedene Positionen, eine mit oktaedrischer und eine mit trigonal prismatischer Umgebung. Bei den H-Phasen ( $\text{Ti}_2\text{SC}$ -Typ) liegt eine geordnete Verteilung vor, wobei das kleine Nichtmetallatom (C oder N) stets die Oktaederlücke des  $T^{**}$ -Gitters besetzt. Aber auch in TiP selbst ist die Oktaederlücke kleiner als die Prismenlücke<sup>2</sup>. Es lag daher nahe zu prüfen, ob ein geordneter Einbau der verschieden großen Atome P, As und Sb in das TiP-Gitter erfolgt.

### Experimentelles

Die Proben wurden durch zweimaliges Sintern der pulverförmigen Ausgangskomponenten in Quarzröhrchen hergestellt. Die Reaktions-

\* W. C. Fernelius, K. Loening und R. M. Adams haben kürzlich (J. chem. Educ. 48, 730 [1971]) den Namen „Pnictide“ abgelehnt, weil er unverständlich und verwirrend sei. Die von diesen Autoren der IUPAC vorgeschlagene Bezeichnung „pentels“ ist jedoch ad hoc konstruiert und ohne sprachliche Analogie zu allgemein üblichen Wortbildungen wie z. B. „Chalcogenide“ oder „Halogenide“. Wir behalten deshalb den (wahrscheinlich von van Arkel für den bisher namenlosen Begriff geschaffenen) Namen Pnictide bei, vor allem auch, da er in der Fachliteratur bereits eine gewisse Verbreitung gefunden hat.

\*\* T = Übergangsmetall.

Tabelle 1. Gitterparameter der geordneten TiP-Phasen

	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$c/a$
Ti <sub>2</sub> PSb	3,64 <sub>0</sub>	12,55	3,44 <sub>8</sub>
Zr <sub>2</sub> PSb	3,81 <sub>6</sub>	13,24	3,47 <sub>0</sub>
Hf <sub>2</sub> PSb	3,78 <sub>5</sub>	13,04	3,44 <sub>5</sub>

 Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von Ti<sub>2</sub>PSb (CuK<sub>α1</sub>-Strahlung,  $x_{\text{Ti}} = 0,100$ )

$(hkl)$	$10^4 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	
(00 $\bar{0}$ 2)	149	151	*	14	
(10 $\bar{1}$ 0)	592	597	15	17	
(00 $\bar{0}$ 4)	601	603	5	5	
(10 $\bar{1}$ 1)	629	635	12	15	
(10 $\bar{1}$ 2)	744	748	22	23	
(10 $\bar{1}$ 3)	932	936	100	100	
(10 $\bar{1}$ 4)	—	1200	—	1	
(00 $\bar{0}$ 6)	1354	1357	10	8	
(10 $\bar{1}$ 5)	1538	1539	18	15	
(11 $\bar{2}$ 0)	1787	1791	34	33	
(11 $\bar{2}$ 2)	1952	1942	21	4	
(10 $\bar{1}$ 6)		1954			15
(20 $\bar{2}$ 0)	2391	2380	8	2	
(11 $\bar{2}$ 4)		2394			4
(00 $\bar{0}$ 8)	2424	2412	8	4	
(20 $\bar{2}$ 1)		2426			2
(10 $\bar{1}$ 7)		2444			1
(20 $\bar{2}$ 2)	2535	2539	3	4	
(20 $\bar{2}$ 3)	2724	2727	19	18	
(20 $\bar{2}$ 4)	—	2991	—	0	
(10 $\bar{1}$ 8)	—	3009	—	1	
(11 $\bar{2}$ 6)	3148	3148	11	12	
(20 $\bar{2}$ 5)	3329	3330	4	4	
(10 $\bar{1}$ 9)	3650	3650	6	8	
(20 $\bar{2}$ 6)	3742	3745	5	5	
(00 $\bar{0}$ 10)	—	3769	—	0	
(21 $\bar{3}$ 0)	4208	4179	12	2	
(11 $\bar{2}$ 8)		4203			9
(21 $\bar{3}$ 1)		4217			2
(20 $\bar{2}$ 7)		4235			0

\* Bei diesem Reflex ist die beobachtete Intensität wegen des kleinen Beugungswinkels stark verfälscht.

temperatur war 800 °C, die Reaktionszeit betrug jeweils 48 Stdn. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte durch Pulveraufnahmen (Film und Diffraktometer).

Die Phasen  $Ti_2PSb$ ,  $Zr_2PSb$  und  $Hf_2PSb$ 

Es wurden jeweils mehrere Proben auf dem Konzentrationschnitt  $\{Ti, Zr, Hf\}P-\{Ti, Zr, Hf\}Sb$  hergestellt. In allen drei Fällen zeigt das Monophosphid praktisch keinen homogenen Bereich. Bei der nominalen

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von  $Zr_2PSb$  ( $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $x_{Zr} = 0,103$ )

$(hkl)$	$10^4 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	Int. <sub>beob.</sub>	Int. <sub>ber.</sub>
(00 $\bar{0}$ 2)	136	135	3	3
(00 $\bar{0}$ 4)	543	541	18	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 21 \end{array} \right.$
(10 $\bar{1}$ 0)		543		
(10 $\bar{1}$ 1)	577	577	—	0
(10 $\bar{1}$ 2)	680	678	7	9
(10 $\bar{1}$ 3)	849	848	100	100
(10 $\bar{1}$ 4)	1086	1085	2	2
(00 $\bar{0}$ 6)	1218	1218	7	8
(10 $\bar{1}$ 5)	1390	1389	11	11
(11 $\bar{2}$ 0)	1629	1630	35	32
(10 $\bar{1}$ 6)	1762	1761	16	$\left\{ \begin{array}{l} 13 \\ 1 \end{array} \right.$
(11 $\bar{2}$ 2)		1765		
(00 $\bar{0}$ 8)	2171	2165	6	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \\ 0 \\ 3 \end{array} \right.$
(11 $\bar{2}$ 4)		2172		
(20 $\bar{0}$ 0)		2174		
(10 $\bar{1}$ 7)	2201	2202	1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 0 \end{array} \right.$
(20 $\bar{2}$ 1)		2208		
(20 $\bar{2}$ 2)	2308	2309	1	1
(20 $\bar{2}$ 3)	2478	2479	17	19
(10 $\bar{1}$ 8)	2715	2710	1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$
(20 $\bar{2}$ 4)		2416		
(11 $\bar{2}$ 6)	2849	2848	11	12
(20 $\bar{2}$ 5)	3019	3020	2	3
(10 $\bar{1}$ 9)	3283	3283	6	6
(00 $\bar{0}$ .10)	3391	3384	5	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 4 \\ 8 \end{array} \right.$
(20 $\bar{2}$ 6)		3392		
(11 $\bar{2}$ 8)		3795		
(21 $\bar{3}$ 0)	3800	3804	11	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right.$
(20 $\bar{2}$ 7)		3832		
(2131)		3833		

Zusammensetzung  $T_2PSb$  liegt jeweils die H-Phase (geordneter TiP-Typ) vor. Auch diese besitzt offensichtlich keinen nennenswerten homogenen Bereich bezüglich einer P—Sb-Substitution, da alle Proben mit einer Zusammensetzung zwischen TP und  $T_2PSb$  zweiphasig sind. Die Pulveraufnahmen antimonreicherer Proben wurden keiner weiteren Analyse

Tabelle 4. Auswertung und Intensitätsberechnung einer  
 Diffraktometeraufnahme von TiP<sub>0,5</sub>As<sub>0,5</sub>  
 (CuK<sub>α1</sub>-Strahlung, x<sub>Ti</sub> = 0,115)

(hkl)	10 <sup>4</sup> · sin <sup>2</sup> ϑ <sub>beob.</sub>	10 <sup>4</sup> · sin <sup>2</sup> ϑ <sub>ber.</sub>	I <sub>beob.</sub>	I <sub>ber.</sub>		
				geordnet	80% geord.	statistisch
(000̄2)	—	169	—	8	2	2
(101̄0)	627	626	12	16	11	3
(101̄1)	—	668	—	1	0	1
(000̄4)	—	677	—	0	0	0
(101̄2)	797	795	38	30	39	58
(101̄3)	1009	1007	100	100	100	100
(101̄4)	1306	1303	11	5	11	27
(000̄6)	1527	1523	4	3	2	0
(101̄5)	1686	1684	25	27	26	24
(112̄0)	1881	1877	42	42	47	58
(112̄2)	2045	2046	1	2	1	0
(101̄6)	2148	2149	17	12	15	21
(202̄0)	2505	2503	2	2	1	0
(202̄1)	—	2545	—	0	0	0
(112̄4)	—	2554	—	0	0	0
(202̄2)	2673	2672	6	5	6	9
(101̄7)	2707	2699	10	{ 0	0	1
(000̄8)		2707				
(202̄3)	2885	2884	18	18	18	18
(202̄4)	3179	3180	4	1	3	6
(101̄8)	3331	3333	2	2	1	0
(112̄6)	3397	3400	6	5	3	1
(202̄5)	3560	3561	9	7	7	7
(202̄6)	4024	4026	7	4	5	8
(101̄9)	—	4052	—	1	1	0
(000̄.10)	—	4230	—	0	0	0
(213̄0)	—	4380	—	1	0	0
(213̄1)	—	4422	—	0	0	0
(213̄2)	4549	4549	5	4	5	8
(202̄7)	4582	4576	17	{ 0	0	0
(112̄8)		4584				
(213̄3)	4761	4761	14	16	16	16

unterzogen; die Gitterparameter sind aus Tab. 1 ersichtlich. Tab. 2 und 3 geben die Auswertungen und Intensitätsberechnungen von Diffraktometeraufnahmen von Ti<sub>2</sub>PSb und Zr<sub>2</sub>PSb wieder. Das Pulverdiagramm von Hf<sub>2</sub>PSb entspricht praktisch dem von Zr<sub>2</sub>PSb und wird deshalb nicht gesondert wiedergegeben. Die Umgebung des Phosphors weist ein um etwa 10% gestauchtes Oktaeder auf und leitet somit bereits zu einem trigonalen Antiprisma über, ähnlich wie das bei den H-Phasen der Fall ist.

## Der Schnitt TiP—TiAs

TiP und TiAs sind bei den gewählten Herstellungsbedingungen lückenlos mischbar. Wie ein Vergleich der für das geordnete und das statistische Modell berechneten Intensitäten zeigt, liegt eine weitgehende Ordnung vor. Besonders charakteristisch ist das Intensitätsverhältnis der Reflexe  $(10\bar{1}4)$  und  $(10\bar{1}5)$ . Die für 80proz. Ordnung berechneten

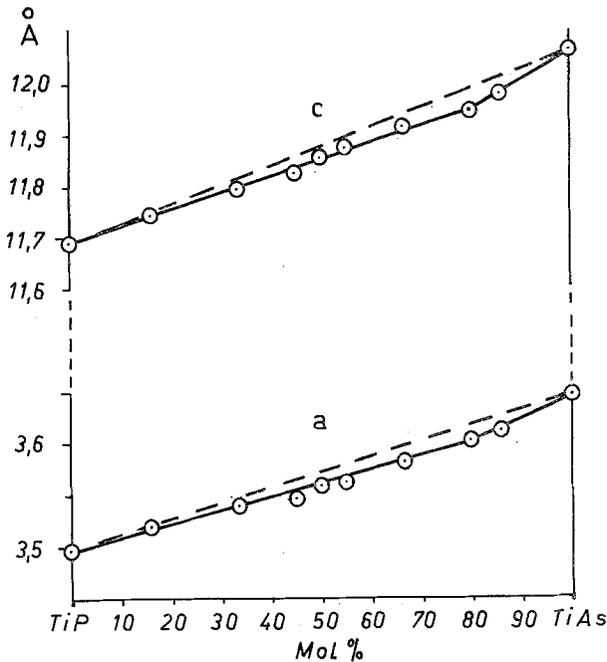


Abb. 1. Verlauf der Gitterparameter der  $Ti_2P_xAs_{1-x}$ -Mischkristalle

Intensitäten stimmen gut mit den beobachteten überein (Tab. 4). In guter Entsprechung zu diesem Befund sind auch die mittleren Ti—P- und Ti—As-Abstände.

Während bei TiP und  $Ti_2PSb$  die binäre und die geordnete Phase durch eine Mischungslücke getrennt sind, besteht hier das Problem von Unordnung und (teilweiser) Ordnung als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur. In *Debye—Scherrer*-Aufnahmen ist kein Zweiphasenbereich zu erkennen. Der nichtlineare Verlauf der Gitterparameter mit einer merklichen Änderung des Anstieges der Kurven bei hohen TiAs-Konzentrationen (Abb. 1) legt einen ungleichmäßigen Verlauf der Substitution von Arsen und Phosphor nahe, etwa in dem Sinne,

daß bei geringen Phosphorgehalten dieser fast ausschließlich die Oktaederplätze besetzt. Bei höheren Phosphorkonzentrationen dagegen findet auch eine teilweise Substitution in den Prismenplätzen statt.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* sei für die Ermöglichung der Arbeit und wertvolle Diskussionen herzlichst gedankt.

#### Literatur

- <sup>1</sup> *H. Boller* und *E. Parthé*, Acta Cryst. **16**, 1095 (1963).
- <sup>2</sup> *G. O. Snell*, Acta Chem. Scand. **21**, 1773 (1967).