

Der Aufbau der Silizide M_5Si_3 *.

Von
E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität, dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte-Tirol.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 1. August 1955.)

Die noch unaufgeklärte Struktur der zweiten Modifikation von Nb_5Si_3 bzw. Ta_5Si_3 wurde bestimmt. Diese Phasen kristallisieren im Cr_5B_3 -Typ, dessen Parameter für die 8 (h) Lage korrigiert wurde. Eine Übersicht über die im Mittelgebiet (33 bis 40 At.-% Si) auftretenden Silizide der Übergangsmetalle (4 a-, 5 a-, 6 a-Gruppe) wird gegeben und der genetische Zusammenhang der hier bestehenden Gitter erörtert.

Wie kürzlich mitgeteilt¹, ergab die Auswertung von Einkristall- und Pulveraufnahmen an Nb_5Si_3 - und Ta_5Si_3 -Proben neben der schon bekannten tetragonalen Form (Raumgruppe D_{2d}^{11}) eine weitere tetragonale Kristallart². Die Diagramme lassen sich mit den schon angegebenen Gitterkonstanten für Nb_5Si_3 mit $a = 6,55_7$, $c = 11,86_0$ und Ta_5Si_3 mit $a = 6,50_3$ und $c = 11,84_9$ vollständig indizieren.

Die Auslöschungsgesetze: $(h k l)$ nur mit $h + k + l = 2 n$ vorhanden, sowie $(0 k l)$ nur mit $k = 2 n$ und $l = 2 n$ vorhanden, führen auf die

* M bedeutet Metall.

¹ E. Parthé, H. Nowotny und H. Schmid, Mh. Chem. 86, 385 (1955).

² Die Herstellung der Ta_5Si_3 -Proben erfolgte durch Tempern von Kaltpreßlingen aus Siliziumpulver (99,9% Si, Pechiney, Paris) und Tantalhydridpulver bei 1600°C in gereinigter Argonatmosphäre. Letzteres wurde durch Pulverisierung von Tantalblech, welches in Wasserstoffatmosphäre bei 1300°C versprödet wurde, dargestellt. Die Nb_5Si_3 -Proben wurden aus demselben Siliziumpulver und Niobpulver (C. Stark, Goslar) in analoger Weise erhalten.

charakteristische Raumgruppe D_{4h}^{18} . Dasselbe Raumsystem liegt bei der von *F. Bertaut* und *P. Blum*³ ermittelten Struktur von Cr_5B_3 vor. Versuche, mit den von den genannten Autoren angegebenen Parametern eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten zu erreichen, mißlangen. Da bei der Berechnung der Cr_5B_3 -Struktur lediglich die Metallatompositionen festgelegt und die Boratome nach Maßgabe des freien Raumes verteilt worden waren, versuchten wir, die Parameter der den Borlagen entsprechenden Siliziumpunktlagen abzuändern. Mit den Punktlagen für Me: 4 (c) und 16 (l) mit $x = 0,166$ und $z = 0,15$ bzw. für Si: 4 (a) und 8 (h) mit $x = 0,375$ statt 0,125 erreichten wir sehr gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten bei Nb_5Si_3 (Tabelle 1) und Ta_5Si_3 (Tabelle 2). Durch die Veränderung des Parameters wird auch die starke Kompression der Si- und Ta-Atome bzw. B- und Cr-Atome in den Lagen mit $z = 0, 0,15$ und $0,85$ beseitigt, da die Si-Atome bzw. B-Atome dann günstigere Lückenpositionen einnehmen.

Interessant ist die hier beobachtete Isotypie zwischen Siliziden und Boriden, welche z. B. auch bei Ta_2Si und Ta_2B angetroffen wurde.

Nach diesem Ergebnis bestehen im Gebiet von 33 bis 40 At.-% Si die in Tabelle 3 und Tabelle 4 angegebenen Silizidphasen. Der hexagonale D_{8g} -Typ⁴, die von *Aronsson* bestimmte tetragonale Silizidstruktur⁵ (in der Folge $T1$ genannt) und die neubestimmte zweite tetragonale Phase (ab nun $T2$ bezeichnet) wurden bei früheren Untersuchungen der Silizidsysteme meist gemeinsam aufgefunden. Ein sorgfältiges Studium der Verhältnisse^{6, 7, 8} bewies, daß sicher bei der 5 α - und 6 α -Gruppe der D_{8g} -Typ durch geringe Verunreinigungen, wie z. B. C, N, O, stabilisiert wird und demnach nicht im binären System Me—Si auftritt. Die zwei tetragonalen Phasen scheinen reine binäre Silizide zu sein und dürften Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen darstellen^{1, 7}. Auf Grund von metallographischen Untersuchungen wurde diesen Phasen vorerst die Formel $M_3\text{Si}_2$ gegeben. In diesem Zusammenhang soll erwähnt werden, daß die von *G. Brauer* und *W. Scheele*⁹ angegebenen Phasen α - Nb_2Si und β - Nb_2Si nach neuerlichen Untersuchungen den $T2$ -Typ und den D_{8g} -Typ aufweisen. Da zumindest der D_{8g} -Typ einen größeren Homogenitätsbereich aufweist, können Analysen von

³ *F. Bertaut* und *P. Blum*, C. r. acad. sci., Paris **236**, 1055 (1953).

⁴ Bezeichnung nach Strukturbericht.

⁵ *B. Aronsson*, Acta Chem. Scand. **9**, 137 (1955).

⁶ *L. Breuer* und *O. Krikorian*, UCRL 2544 Univ. of California (1954).

⁷ *A. Knapton*, Nature **175**, 730 (1955).

⁸ *H. Nowotny*, *E. Parthé*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

⁹ *G. Brauer* und *W. Scheele* in Anorg. Chem. II, Fier-Ber. S. 103. Wiesbaden: Dietrichsche Verlagsbuchhandlung. 1948.

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung der Niob-silizidphase Nb_5Si_3 (T 2) (Cr-K α -Strahlung).

(h k l)	$10^8 \cdot \sin^2 \Theta$ berechnet	$10^8 \cdot \sin^2 \Theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
(001)	9,29	—	0	—	} gesetzmäßig ausgelöscht
(100)	30,42	—	0	—	
(002)	37,4	—	5,2	—	
(110)	60,85	—	0,0035	—	
(112)	98,25	97,6	14,3	ss	
(200)	121,0	—	5,06	—	
(004)	148,7	148,9	13,3	ss	
(202)	159,1	159,0	25,1	ms	
(211)	161,4	161,6	84,5	mst	
(114)	209,6	208,9	30,6	m	
(213)	235,7	235,0	127,9	sst	
(220)	243,2	242,5	19,71	s	
(204)	270,7	268,4	52,1	mst	
(222)	280,6	280,8	0,879	sss	
(310)	304,2	304,6	67,0	mst	
(006)	334,5	333,9	10,8	ms	
(312)	357,1	—	1,12	—	
(215)	384,1	—	0	—	
(224)	391,9	—	0,846	—	
(116)	395,4	—	0,616	—	
(321)	404,3	—	0	—	
(314)	452,7	—	0,01	—	
(206)	456,2	—	2,34	—	
(323)	478,6	—	0	—	
(400)	486,5	—	2,23	—	
(402)	523,9 } (411) 526,3 }	524,4	1,25 } 8,9 }	s	
(330)	547,5	547,1	7,85	s	
(226)	577,7	576,5	6,04	sss	
(332)	584,9	583,4	35,2	sss	
(008)	595,0	593,7	4,69	sss	
(413)	600,6	598,8	59,6	m	
(217)	607,1 } (420) 608,0 }	607,4	44,4 } 14,65 }	m	
(325)	627,0	—	0	—	
(404)	635,2 } (316) 638,5 }	637,8	14,72 } 39,6 }	m	
(422)	645,4	—	0,824	—	
(118)	655,9	—	1,41	—	
(334)	696,0	695,4	61,1	m	
(208)	716,7	711,3	9,45	sss	
(415)	749,0	—	1,62	—	
(424)	756,7	—	2,13	—	
(431)	769,3	—	1,75	—	
(510)	790,5	—	1,86	—	
(406)	820,0	821,4	14,05	sss	
(512)	827,9	828,0	21,4	sss	

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
(228)	838,2	838,4	42,9	ss	
(433)	843,6	—	2,7	—	
(327)	850,0	—	0	—	
(336)	882,0	881,9	75,0	m	
(521)	891,0		84,0		
(318)	899,0	899,3	110,0	m—mst	
(219)	909,4		76,0		
(0010)	929,0	926,8	33,5	ss, d	
(514)	939,2		388,0		
(426)	942,5	940,7	90,2	mst—st	
(523)	965,6	963,6	559,0	sst	
(417)	972,0		502,0		
(440)	973,0	970,4	185,5	sst	

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung der Tantal-silizidphase Ta_5Si_3 (T 2) (Cr-K α -Strahlung).

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
(001)	9,31	—	0		
(100)	30,94	—	0		
(002)	37,23	—	2,04	—	
(110)	61,9	—	0,256	—	
(112)	99,08	99,6	18,5	s	
(200)	123,7	123,8	5,3	sss	
(004)	149,0	150,2	11,22	ss	
(202)	160,9	160,3	21,15	ms	
(211)	164,0	165,4	58,4	mst	
(114)	210,85	211,8	21,35	m—ms	
(213)	238,5	239,5	87,0	sst	
(220)	247,5	247,0	8,92	s	
(204)	272,7	273,0	34,2	m	
(222)	284,7	288,7	0,95	sss	
(310)	309,4	311,1	38,8	m—st	
(006)	335,0	335,6	13,35	ms	
(312)	346,7	345,5	0,85	sss	
(215)	387,5	—	0	—	
(224)	396,5	—	0,966	—	
(116)	396,85	—	0,226	—	
(321)	411,8	—	0	—	
(314)	458,5		0,398		
(206)	458,7	458,2	1,28	sss	
(323)	486,3	486,0	0	—	
(400)	495,0	494,8	1,29	sss, d	
(402)	532,2		2,52		
(411)	535,3	534,9	9,16	m	

gesetzmäßig
ausgelöscht

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
(330)	557,0	557,5	8,92	ms	
(226)	582,5	583,4	5,54	s-ms	
(332)	594,2		32,1		
(008)	595,8	595,4	3,11		ms-m
(413)	609,8		40,0		
(217)	610,7	609,1	34,6	st	
(420)	619,0	619,1	10,15	ms-m	
(325)	635,3	—	0	—	
(404)	644,0		14,0		
(316)	644,5	642,8	31,3	mst-st	
(422)	656,2		1,30		
(118)	657,7	656,2	1,09	s	
(334)	706,0	705,0	49,2	mst	
(208)	719,5	716,0	6,19	ss	
(415)	758,8	—	0,33	—	
(424)	768,0	—	0,83	—	
(431)	783,3	—	0,037	—	
(510)	805,0	—	0,382	—	
(406)	830,0	830,7	1,43	ss, d	
(512)	842,2		18,3		
(228)	843,3	842,3	30,6	m	
(433)	857,8	—	0,042	—	
(327)	858,5	—	0	—	
(336)	892,0	891,8	50,0	st	
(318)	905,3		68,4		
(521)	906,8	906,6	68,6	sst	
(219)	908,7		60,0		
(0010)	931,2	928,6	30,8	ms	
(426)	954,0		114,8		
(514)	954,0	952,4	1299	st-ssst	
(523)	980,3	α_1 980,6	852		
(417)	982,3	α_2 982,5	755	ssst, d	

Proben am metallreichen Ende des Einphasenbereiches zur Aufstellung der Formel Nb_2Si führen¹⁰.

Zufolge der ähnlichen Entstehungsbedingungen war der Gedanke naheliegend, in den drei Strukturen gemeinsame Bauelemente zu suchen. Wie schon *Bertaut* und *Blum*³ bemerken, liegt eine strukturelle Verwandtschaft zwischen dem C 16-Typ (Ta_2Si) und dem T 2-Typ (Ta_5Si_3) vor. Beide Strukturen gehören zum Typ der Polyflußspatarten. Nach *Hellner*¹¹ bezeichnet man als Polyflußspattypen solche Strukturen, die sich aus

¹⁰ Wir danken Herrn Prof. G. Brauer für die Übersendung der Dissertation von W. Scheele.

¹¹ Nach E. Hellner, Second International Congress of Crystallography. Stockholm K 10 (1951).

Tabelle 3. Punktlagen der verschiedenen M_3Si_3 -Phasen und Ta_2Si . Abstände der nächsten Nachbarn und Abstände der Tantalatome in den Antiprismen bei Ta_6Si_3 bzw. Ta_2Si .

	σ_{16}	x_1	x_2	D_{8_s}
Raumgruppe	D_{4h}^{18} —I 4/mem	D_{2d}^{11} —I 42 m	D_{4h}^{18} —I 4/mem	D_{6h}^3 —C 6/mcm
Metallpunktlagen	$8(h) x = 0,166$	$2(a)$ $2(b)$ $16(i) x = 0,277$ $y = 0,074$ $z = 0,25$	$\frac{4}{16}(l) x = 0,166$ $z = 0,15$	$4(d)$ $6(g), x_1 = 0,25$ Me in $4(d)$ tauscht mit Si aus
Siliziumpunktlagen	$4(a)$	$4(c)$ $8(i) x = 0,17$ $z = 0,75$	$4(a)$ $8(h) x = 0,375$	$6(g), x_2 = 0,61$ Si in $6(g)$ tauscht mit C aus
Abstände der nächsten Nachbarn bei Ta_6Si_3 und Ta_2Si in $kX \cdot E$	2,90 2,68	2,51 2,52	2,58 2,52	2,82 2,58 2,31 2,60 ₇ 2,55 ₆ 3,08

Abstände der Tantal- atome in den Antiprismen und Ab- stände der Grund- flächen der Anti- prismen	Abstand Ta-Ta in der Grundfläche	3,26	3,28	3,42	2,95—4,3
	Abstand Ta-Ta von Grundfläche zu Grund- fläche	3,17 ₅ 2,90	3,27 3,54	3,20 ₅ 2,82	2,60—3,59
	Abstand von Grund- fläche zu Grundfläche	2,51	2,52 ₆	2,37 ₀	2,5

Schichtfolgen des CaF_2 (*C* 1)- und des $CuAl_2$ (*C* 16)-Typ zusammensetzen. Für diese verwandten Strukturen kann als charakteristisch angesehen werden¹², daß ein Atom von acht Fremdatomen umgeben ist, und zwar in Gestalt von Würfeln (*C* 1-Typ), regelmäßigen Antiprismen (verschränkten Würfeln bei *C* 16-Typ, *T* 1, *T* 2) oder ähnlichen Koordinationskörpern (*D* 8₈).

Wie Abb. 1 zeigt, liegt das für den $CuAl_2$ -Typ charakteristische regelmäßige Antiprisma sowohl beim Ta_2Si als auch beim Ta_5Si_3 im *T* 1-, *T* 2- und verzerrt im *D* 8₈-Typ vor. Da bei den erwähnten Verbindungen das Antiprisma aus Metallatomen besteht, wurde zum Vergleich das entsprechende Antiflußspatgitter des Mg_2Si gezeichnet. Wir verstehen hierbei unter einem tetragonalen regelmäßigen Antiprisma ein Prisma, dessen quadratische Deckfläche gegenüber der Basisfläche verdreht ist. Die Eckpunkte dieses Antiprismas sind von Metallatomen besetzt, während sich im Mittelpunkt des Körpers ein Siliziumatom befindet. Der Verdrehungswinkel von Basis und Deckfläche beträgt bei *C* 16, *T* 1 und *T* 2 nur angenähert 45°. Demnach ist die Koordinationsfigur nur ein deformiertes archimedisches Antiprisma¹³, zumal nach

¹² H. Rösler und K. Schubert, Z. Metallkunde 42, 395 (1951).

¹³ Nach K. Heinze, Genetische Stereometrie, S. 14—22, Leipzig, Teubner-Verlag, 1886, versteht man unter einem archimedischen Antiprisma ein Antiprisma, dessen Basis und Deckfläche um 45° gegen-

Tabelle 3 die Abstände Ta-Ta in den Grundflächen nicht ganz übereinstimmen mit den nächsten Abständen Ta in Basisfläche und Ta in Deckfläche. Der T 1-Typ besteht aus zu Ta_2Si verwandten Zellen (in Abb. 1 nur diese Zelleneinheit dargestellt), die abwechselnd gegeneinander um die Höhe eines Antiprismas in der *c*-Richtung verschoben sind. Der T 2-Typ kann aufgefaßt werden als Kombination von 2 Ta_2Si -Einheiten und einer Einheit $TaSi$ im CrB-Typ. Es schiebt

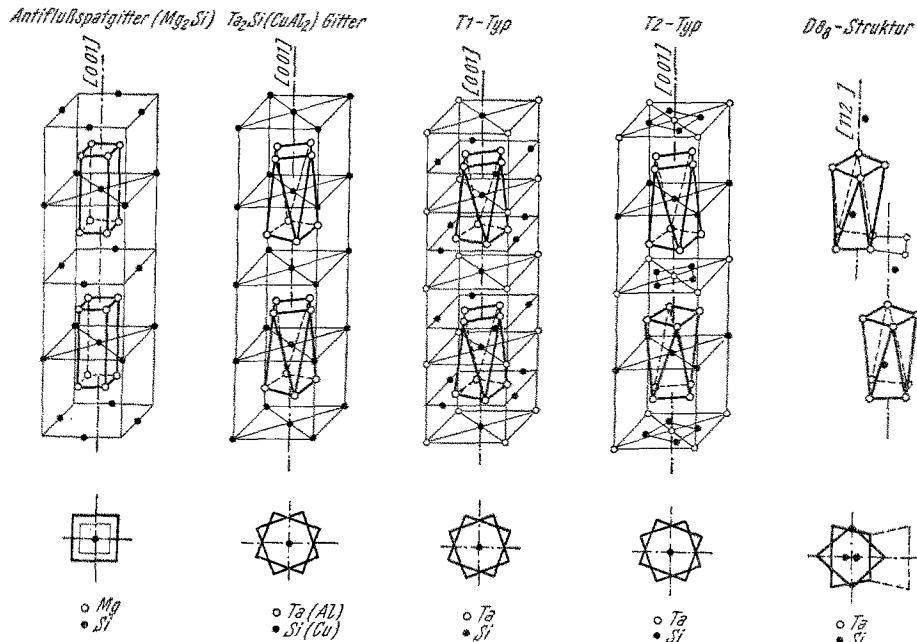


Abb. 1. Die Strukturen der Silizide Ta_5Si_3 im Vergleich mit dem Mg_2Si - und dem Ta_2Si ($CuAl_2$)-Gitter. Zur besseren Veranschaulichung wurden alle Strukturen in der *c*-Achse bzw. in der $[112]$ -Achse gestreckt.

sich nach jedem Antiprisma eine Schicht von dreiseitigen Tantalprismen ein, die ganz vergleichbar mit CrB von Si-Zickzackketten durchsetzt wird. Beim $D\ 8_g$ -Typ ist das Antiprisma verzerrt und wird nur versetzt wiederholt. Dieser Koordinationskörper im $D\ 8_g$ -Gitter scheint dennoch sehr stabil zu sein. Unter der Annahme, daß die $[112]$ der hexagonalen Zelle die Hauptachse dieses Körpers darstellt, ergibt sich für das Achsenverhältnis des $D\ 8_g$ -Typs $\frac{c}{a} = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,707$. Wie bereits früher vermerkt¹⁴, ist aber das einheitliche Achsenverhältnis einander verdreht und dessen sechs seitliche Begrenzungsfächen aus gleichseitigen Dreiecken bestehen.

¹⁴ H. Nowotny und E. Parthé, Planseeber. 2, 34 (1954).

$\frac{c}{a} = 0,68 - 0,70$ für den $D\ 8_8$ -Typ charakteristisch. Sowie der $T\ 2$ -Typ einen Übergang darstellt zwischen Ta_2Si und hypothetischem $TaSi$ im CrB-Typ, bildet der $D\ 8_8$ -Typ einen Übergangsfall zwischen Ta_2Si und hypothetischem $TaSi$ im NiAs-Typ.

Tabelle 4. Gitterkonstanten der verschiedenen M_5Si_3 -Phasen.

Metall-komponente	$D\ 8_8$			$T\ 1$			$T\ 2$		
	a in $kX \cdot E$	c in $kX \cdot E$		a in $kX \cdot E$	c in $kX \cdot E$		a in $kX \cdot E$	c in $kX \cdot E$	
4 a-Gruppe	Ti	7,46 ₅	5,16 ₂	15					
	Zr	7,87 ₀	5,54 ₇	16	?	?	21	?	?
	Hf	?	?	17					21
5 a-Gruppe	V	7,12 ₁	4,83 ₂	18	9,41 ₀	4,74 ₇	1		
	Nb	7,52 ₁	5,23 ₈	18	9,99 ₈	5,06 ₇	1	6,55 ₇	11,86 ₀
	Ta	7,45 ₉	5,21 ₅	19	9,86	5,05	1	6,50 ₃	11,84 ₉
6 a-Gruppe	Cr	6,97 ₉	4,71 ₆	20	9,16	4,64	9		
	Mo	7,27 ₁	4,99 ₂	18	9,64	4,98	9		
	W	7,18	4,84	20	9,54	4,93	9		

Unser ganz besonderer Dank gilt den Herren Dr. R. Kieffer und Dr. F. Benesovsky von der Metallwerk Plansee GmbH., Reutte-Tirol, die uns die Mittel bereitgestellt haben und durch wertvolle Aussprachen wesentlich zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

¹⁵ P. Pietrokowsky und P. Duwez, J. Metals **3**, 772 (1951).

¹⁶ H. Schachner, H. Nowotny und R. Machenschalk, Mh. Chem. **84**, 676 (1953).

¹⁷ R. Kieffer, F. Benesovsky und C. Konopicky, Ber. DKG **31**, 223 (1954).

¹⁸ H. Schachner, E. Cerwenka und H. Nowotny, Mh. Chem. **85**, 245 (1954).

¹⁹ H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. **84**, 1 (1953).

²⁰ E. Parthé, H. Schachner und H. Nowotny, Mh. Chem. **86**, 182 (1955).

²¹ L. Brewer und O. Krikorian¹⁶ berichten über die Existenz der unaufgeklärten Phasen Zr_6Si_5 und Zr_4Si_3 , die im binären System Zr—Si neben dem $D\ 8_8$ -Typ auftreten sollen.