

Digermanide des Scandiums und Yttriums

Von

O. Schob und E. Parthé

Aus dem Metallurgy Department und dem Laboratory for Research on the Structure of Matter der University of Pennsylvania, Philadelphia (Pa.), USA.

(Eingegangen am 25. Juni 1964)

Sc—Ge-, Sc—Si- und Y—Ge-Legierungen werden aus den Komponenten durch Erschmelzen im Lichtbogen oder im Induktionsofen hergestellt und mittels röntgenographischer Methoden untersucht. Es wird ein Digermanid ScGe_2 aufgefunden, dessen Struktur mit ZrSi_2 isotyp ist; die Gitterparameter sind: $a = 3,88_8 \text{ \AA}$, $b = 14,87_3 \text{ \AA}$, $c = 3,79_3 \text{ \AA}$. Im Y—Ge-System werden die Phasen Y_2Ge_3 und YGe_2 festgestellt und strukturchemisch charakterisiert. Y_2Ge_3 besitzt AlB_2 -Defektstruktur mit: $a = 3,93_5 \text{ \AA}$, $c = 4,13_9 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,052$; YGe_2 kristallisiert mit Th Si_2 -Struktur und den Gitterabmessungen: $a = 4,060 \text{ \AA}$ und $c = 13,683 \text{ \AA}$. Daneben werden noch zwei weitere Phasen im Bereich des Digermanids beobachtet. Im System: Sc—Si wird die Existenz eines Disilicids mit AlB_2 -Defektstruktur bestätigt.

Im Verlauf der Untersuchung binärer Systeme mit Übergangsmetallen der 3. Gruppe des Periodischen Systems einerseits und Metametallen der 3. und 4. Gruppe des P. S. andererseits wurden die Digermanide von Scandium und Yttrium hergestellt. Aus den Mischungen der reinen Metallpulver wurden durch Kaltpressen Legierungsansätze verschiedener Zusammensetzung im Gebiet von 25 bis 40 At% Sc bzw. Y hergestellt und unter Purgon (= hochreines Argon) als Schutzgas teils im Lichtbogen, teils im Induktionsofen geschmolzen. Sämtliche Proben wurden außerdem einer Homogenisierungsglühung (4 Std. bei 1200°C) in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzampullen unterworfen. Längere Glühbehandlung führt zu unerwünschter Reaktion zwischen den Legierungsproben und dem Quarzrohr.

System Sc—Ge. In diesem binären System wurde bei der stöchiometrischen Zusammensetzung ScGe_2 eine Phase festgestellt, welche ZrSi_2 -Struktur (C 49-Typ) besitzt. Die Gitterabmessungen sind:

$$\begin{aligned}a &= 3,88_8 \text{ \AA}, \\b &= 14,87_3 \text{ \AA}, \\c &= 3,79_3 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Im Pulverdiagramm werden nur solche Reflexe beobachtet, für die gilt: hkl nur mit $h+k = 2n$, und $h\bar{0}l$ nur mit $l = 2n$. Diese Auslösungsge setze führen zu den möglichen Raumgruppen C_{2v}^{12} — $\text{Cmc}2_1$; C_{2v}^{16} — $\text{C}2\text{em}$ und D_{2h}^{17} — Cmem . Ein Vergleich der Pulveraufnahmen von ScGe_2 und HfGe_2 zeigt Isotypie beider Verbindungen. Es wurde deshalb die Raumgruppe D_{2v}^{17} — Cmem zugrundegelegt, entsprechend 4 Sc-Atomen und zwei Gruppen von je 4 Ge-Atomen in den Punktpositionen 4c) mit den freien Parametern: $y_{\text{Sc}} = 0,103$, $y_{\text{GeI}} = 0,435$, und $y_{\text{GeII}} = 0,750$. Tab. 1 gibt einen Vergleich zwischen beobachteten und berechneten $\sin^2\theta$ -Werten und Intensitäten.

Eine Übersicht über alle derzeit bekannten Verbindungen mit ZrSi_2 -Struktur (C 49-Typ) mit ihren jeweiligen Gitterabmessungen und Parameterwerten ist in Tab. 2 gegeben. Alle Verbindungen sind Disilicide oder Digermanide; ScGe_2 ist der erste Vertreter mit einem Metall der 3. Gruppe des P. S.

Viele „Disilicid“- und „Digermanid“-Phasen mit Metallen der Lanthanid- und Actinidreihe besitzen Defektstrukturen¹, deren Zusammensetzung näher bei T_2B_3 als bei TB_2 liegt*. Bei ScGe_2 jedoch handelt

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung Sc—Ge (33,3/66,7); ScGe_2 mit ZrSi_2 -Typ, $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	Int.beob.	Int.ber.
(020)	23,7	—	—	1,4
(110)	92,6	—	—	4,9
(040)	94,8	95,5	m—d	2,2
(021)	114,8	—	—	0,3
(130)	140,0	140,3	s	5,3
(111)	183,7	—	—	1,0
(041)	185,9	186,0	s+—d	4,9
(060)	213,3	213,2	mst	21,9
(131)	231,1	231,3	ssst	100,0
(150)	234,8	—	—	0,2

* T = Übergangsmetall, B = Metametall

¹ Vgl. z. B. W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 2, 94 (1949); A. Brown, I. c. 14, 860 (1961); C. E. Lundin, in: The Rare Earths, S. 22, New York (1961).

Fortsetzung von Tabelle 1

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Int. beob.	Int. ber.
(061)	304,4	304,6	s+	5,7
(151)	325,9	—	—	0,2
(200)	346,8	347,2	m	14,0
(002)	364,4	364,7	m	12,9
(220)	370,5	—	—	0,07
(170)	377,0	377,3	sss	2,5
(080)	379,2	—	—	0,14
(022)	388,1	—	—	0,07
(240)	441,6	—	—	0,5
(112)	457,0	—	—	1,0
(042)	459,2	458,2	ssss	0,5
(221)	461,6	—	—	0,1
(171)	468,1	—	—	2,4
(081)	470,3	468,6	s	0,5
(132)	504,4	504,4	sss—d	1,5
(241)	532,7	533,1	sss—d	2,1
(260)	560,1	560,9	m	10,6
(190)	566,6	566,1	s	4,3
(062)	577,7	578,2	m	10,5
(0100)	592,5	592,8	sss—d	1,0
(152)	599,2	—	—	0,11
(261)	651,2	651,2	s	4,8
(191)	657,7	657,8	m	13,5
(0101)	683,6	—	—	1,9
(202)	711,2	711,3	mst	15,4
(280)	726,0	—	—	0,18
(222)	734,9	—	—	0,1
(172)	741,4	—	—	3,3
(082)	743,6	742,4	ss	0,2
(310)	786,2	—	—	0,5
(1110)	803,6	—	—	1,0
(242)	806,0	803,7	ss	1,0
(281)	817,1	817,4	sss	0,9
(330)	833,6	833,3	sss	0,9
(023)	843,6	—	—	0,05
(0120)	853,2	853,6	sss	2,3
(311)	877,3	—	—	0,4
(1111)	894,7	894,0	ssss	1,6
(113)	912,5	—	—	0,45
(043)	914,7	914,5	sss	1,8
(262)	924,5	—	—	41,0
(331)	924,7	924,0	sst—d	53,4
(350)	928,4	—	—	0,1
(192)	931,0	—	—	1,8
(2100)	939,3	—	—	4,7
(0121)	944,3	941,5	sss—d	12,5
(0102)	956,9	—	—	5,5
(133)	959,9	958,2	st—d	72,2

Tabelle 2. Verbindungen mit $ZrSi_2$ -Struktur (C 49-Typ)

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	y_{Me}	y_{X_I}	y_{X_II}	Literatur
ScGe_2	3,88 ₈	14,87 ₃	3,79 ₃	0,103	0,435	0,750	diese Arbeit
$\text{Ti}(\text{Si}, \text{Al})_2$	3,59 ₀	13,51 ₇	3,59 ₀	freie Parameter Homogenitätsbereich	nicht bestimmt		<i>C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob und F. Benesovsky</i> <i>Mh. Chem.</i> 92 , 781 (1961)
ZrSi_2	3,71 ₇	14,75 ₉	3,66 ₇	0,104	0,439	0,750	<i>H. Schachner, H. Nowotny und H. Kudielka</i> , <i>Mh. Chem.</i> 85 , 1140 (1954)
ZrGe_2	3,7893	14,975	3,7606	0,106	0,441	0,750	<i>J. F. Smith und D. M. Bailey</i> , <i>Acta Cryst.</i> 10 , 341 (1957)
HfSi_2	3,677	14,550	3,649	0,106	0,441	0,750	<i>J. F. Smith und D. M. Bailey</i> , <i>Acta Cryst.</i> 10 , 341 (1957)
HfGe_2	3,8154	15,004	3,7798	0,106	0,441	0,750	<i>J. F. Smith und D. M. Bailey</i> , <i>Acta Cryst.</i> 10 , 341 (1957)
ThGe_2	4,223	16,911	4,052	0,103 ₇	0,451 ₂	0,749	<i>A. Brown</i> , <i>Acta Cryst.</i> 15 , 652 (1962)
UGe_2	4,12	15,1	3,98	freie Parameter nicht bestimmt			<i>E. S. Makarov und V. N. Bykov</i> , <i>Soviet Physics Crystallography</i> 4 , 164 (1959)

es sich um eine stöchiometrische Verbindung, da Röntgendiagramme von Proben der Zusammensetzung Sc_2Ge_3 gleichzeitige Anwesenheit von ScGe_2 (C 49-Typ) und ScGe (B 33-Typ) zeigen. Über letztergenannte Verbindung wird an anderer Stelle berichtet².

System Sc—Si. Obwohl korrespondierende Silicium- und Germaniumverbindungen in vieler Hinsicht ähnliche Eigenschaften aufweisen, gibt es kein stöchiometrisches ScSi_2 . Die einzige Verbindung mit mehr als 50 At% Si ist Sc_2Si_3 . Ein Pulverdiagramm dieser Phase konnte hexagonal indiziert werden mit: $a = 3,664$ Å, $c = 3,877$ Å und $c/a = 1,058$.

² *O. Schob und E. Parthé*, *Acta Crystallogr.*, zur Publikation eingereicht.

Es wurden keine systematischen Auslöschungen beobachtet. Durch Vergleich mit dem Röntgenogramm von YSi_{2-x} erkennt man, daß Sc_2Si_3 eine Defektstruktur aufweist, die sich vom C 32-Typ herleitet.

In der Zwischenzeit wurde eine Arbeit von *Gladyshevskii* und *Emes-Missenko* über die Struktur von Sc_3Si_5 und Y_3Si_5 bekannt³. Im allgemeinen besteht gute Übereinstimmung in den Gitterparametern hinsichtlich Sc_2Si_3 bzw. Sc_3Si_5 . Es konnte jedoch ein merkbarer Homogenitätsbereich dieser AlB_2 -Defektstruktur festgestellt werden, der sich in einer geringfügigen Änderung der Gitterparameter von: $a = 3,664 \text{ \AA}$ und $c = 3,877 \text{ \AA}$ auf: $a = 3,646 \text{ \AA}$ und $c = 3,881 \text{ \AA}$ mit zunehmendem Siliciumgehalt äußert.

System Y—Ge. Im Ge-reichen Gebiet des Systems Yttrium—Germanium wurde die Existenz von vier intermediären Phasen beobachtet, von denen zwei strukturell aufgeklärt werden konnten.

Y_2Ge_3 kristallisiert hexagonal mit den Abmessungen:

$$\begin{aligned}a &= 3,935 \text{ \AA}, \\c &= 4,139 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 1,052.\end{aligned}$$

Obwohl in den Röntgenogrammen der hergestellten Legierungen neben Y_2Ge_3 immer Begleitphasen beobachtet wurden, ist die Isotypie mit Sc_2Si_3 und Y_2Si_3 (AlB_2 -Defektstruktur) eindeutig erkennbar. Es wurden zwei Intensitätsrechnungen durchgeführt; eine für die Zusammensetzung „ Y_2Ge_3 “ und eine zweite für „ YGe_2 “. Aus Tab. 3 ersieht man, daß die

Tabelle 3. Röntgendiagramm und Intensitätsberechnung für Y_2Ge_3 mit AlB_2 -Defektstruktur; CrK α -Strahlung

(<i>hkl</i>)	$10^8 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^8 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	Int. beob.	Int. ber. (Y_2Ge_3)	Int. ber. (YGe_2)
(0001)	76,5	76,9	sss	1,1	7,0
(10 $\bar{1}$ 0)	112,8	113,6	s	6,3	1,1
(10 $\bar{1}$ 1)	189,3	189,4	ssst	100,0	100,0
(0002)	306,0	306,2	s—m	14,7	16,2
(11 $\bar{2}$ 0)	338,4	338,9	mst	37,6	41,4
(11 $\bar{2}$ 1)	414,9	—	—	0,5	3,2
(10 $\bar{1}$ 2)	418,8	(420,1)	(s) Koinz.	1,8	0,4
(20 $\bar{2}$ 0)	451,2	(452,1)	(s) Koinz.	0,8	0,2
(20 $\bar{2}$ 1)	527,7	527,9	m	21,7	21,7
(11 $\bar{2}$ 2)	644,4	644,5	mst	38,8	42,6
(0003)	688,5	(688,9)	(ss) Koinz.	0,05	0,4
(20 $\bar{2}$ 2)	757,2	(757,5)	(m) Koinz.	1,5	0,3
(21 $\bar{3}$ 0)	789,6	789,6	sss	1,6	0,3
(10 $\bar{1}$ 3)	801,3	801,6	mst	25,4	25,3
(21 $\bar{3}$ 1)	866,1	866,3	st	59,8	59,5

³ E. I. Gladyshevskii und E. J. Emes-Missenko, Strukt. Khim. 4, 861 (1963).

bessere Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Intensitäten für „Y₂Ge₃“ die Annahme einer Defektstruktur rechtfertigt.

Bei der Zusammensetzung YGe₂ treten zwei verschiedene Kristallstrukturen auf. Lichtbogengesmolzene und abgeschreckte YGe₂-Proben zeigen ein Röntgenogramm, das mit einer tetragonalen Zelle mit:

$$a = 4,060 \text{ \AA},$$

$$c = 13,683 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 3,37$$

indiziert werden kann. Die vorhandenen Reflexe entsprechen der Regel: hkl nur mit $h + k + l = 2n$; $hk\theta$ nur mit $h(k) = 2n$; $hh\ell$ nur mit $2h + l = 4n$. Daraus ergibt sich als einzige mögliche Raumgruppe

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung Y—Ge (33,3/66,7); YGe₂ mit ThSi₂-Typ; CrK α -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	Int. _{beob.}	Int. _{ber.}
(101)	86,5	86,0	ssss	7,5
(004)	112,0	—	—	0,06
(103)	142,5	142,8	sm	30,2
(112)	187,0	187,4	st	100,0
(105)	254,5	254,5	mst	61,7
(200)	318,0	318,4	m	48,5
(211)	404,5	—	—	1,2
(116)	411,0	411,5	ssss	3,2
(107)	422,5	422,7	s	23,8
(204)	430,0	—	—	0,06
(008)	448,0	—	—	0,5
(213)	460,5	460,8	ssss	10,5
(215)	572,5	573,0	m	40,0
(220)	636,0	636,1	ss	23,0
(109)	646,5	—	—	1,5
(301)	722,5	—	—	0,5
(217)	740,5	740,9	m	35,9
(224)	748,0	—	—	0,05
(208)	766,0	—	—	1,7
(303)	778,5	778,8	sss	4,9
(312)	823,0	823,4	mst	51,8
(1110)	859,0	859,1	m	41,6
(305)	890,5	890,8	sm	32,8
(1011)	926,5	926,8	ssss	1,8
(219)	964,5	964,2	s	9,0

D_{4h}¹⁹ — I 4₁/amd. Außer den oben angeführten Auslöschungsgesetzen wurde ferner beobachtet, daß nur diejenigen hkl -Reflexe auftreten, für welche $2k + l = 2n + 1$ oder $4n$ gilt. Dies beschränkt die möglichen Punktlagen auf 16g), 8e) und 4a) oder 4b). Die Ähnlichkeit mit einem Pulverdiagramm von YSi₂ deutet auf Isotypie mit der ThSi₂-Struktur. Mit 4 Y-Atomen in 4a) und 8 Ge-Atomen in 8e) mit dem freien Para-

meter $z_{\text{Ge}} = 0,413$ erreicht man gute Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Intensitäten, wie Tab. 4 zeigt.

Eine Glühbehandlung dieser YGe_2 -Probe bei 1200°C während 4 Stdn. (im evakuierten und zugeschmolzenen Quarzrohr) führt zur Bildung einer neuen Phase, deren Struktur, dem C 49-Typ ähnlich, noch nicht näher bestimmt wurde.

Eine weitere Verbindung existiert bei der wahrscheinlichen Zusammensetzung YGe_3 , deren Röntgendiagramm übereinstimmend sowohl bei lichtbogengeschmolzenen als auch bei homogenisierten Proben zu beobachten ist.

Es ist zu bemerken, daß Scandium im Bereich um 66,6 At% Si bzw. Ge nur ein Disilicid bzw. Digermanid ausbildet, während Yttrium, wie auch Thorium und Uran, jeweils mehrere Phasen nahe der Zusammensetzung TB_2 aufweisen⁴⁻⁸. Eine Erklärung für das gemeinsame Auftreten der AlB_2 - und der ThSi_2 -Struktur wurde von *Boller* und *Parthé*⁹ vorgeschlagen, welche zeigten, daß die ThSi_2 -Struktur eine Verwerfungsvariante der AlB_2 -Struktur darstellt. Es wurde auch aufgezeigt, daß intermediäre Übergänge zwischen einer Verwerfungsstruktur und der dazugehörigen einfachen Struktur möglich sind. Die ZrSi_2 -Struktur besitzt strukturelle Merkmale, die der ThSi_2 -Struktur sehr ähnlich sind, wie z. B. zwei Arten von aufeinander senkrecht stehenden Si—Si-Zickzack-Ketten; doch kann die ZrSi_2 -Struktur nicht als eine einfache Verwerfungsvariante der AlB_2 -Struktur erklärt werden. Jedes Metallatom im ZrSi_2 ist von 10 Si-Nachbarn umgeben, im ThSi_2 oder AlB_2 dagegen von 12 Atomen der anderen Art.

Diese Arbeit wurde von der Advanced Research Projects Agency, Office of the Secretary of Defense, unterstützt.

⁴ A. Kaufmann, B. Cullity und G. Bitsianes, *J. Metals* **9**, 23 (1957) oder *Trans. AIME* **209**, 23 (1957).

⁵ A. G. Tharp, A. W. Searcy und H. Nowotny, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 473 (1958).

⁶ A. Brown und J. J. Norreys, *J. Instit. Metals* **89**, 238 (1961).

⁷ A. Brown und J. J. Norreys, *J. Less Comm. Metals* **5**, 302 (1963).

⁸ P. Stecher, F. Benesovsky und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **94**, 549 (1963).

⁹ H. Boller und E. Parthé, *Acta Crystallogr. [Kopenhagen]* **16**, 1095 (1963).