

Kristallechemische Untersuchungen an Monogalliden von Seltenen Erdmetallen

Von

W. Rieger und E. Parthé

School of Metallurgical Engineering und Laboratory for Research on the
Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. Februar 1967)

HoGa kristallisiert im CrB-Strukturtyp. EuGa und YbGa bilden sich nicht. Die Existenz des CrB-Strukturtyps mit NdGa, SmGa, ErGa, TmGa und LuGa wird bestätigt. Das Auftreten von CrB- und FeB-Strukturen wird untersucht.

HoGa crystallizes in the CrB structure type. EuGa and YbGa do not form. The occurrence of the CrB structure type with NdGa, SmGa, ErGa, TmGa, and LuGa is corroborated. A discussion of the CrB and FeB structure types is given.

Einleitung

Im Rahmen von kristallchemischen Untersuchungen über das Auftreten von Monoverbindungen mit trigonalen Prismen wurde die Abfolge des CrB- und FeB-Strukturtyps bei den Seltenen Erd-Siliciden und -Germaniden^{1, 2} sowie den Erdalkali-Siliciden, -Germaniden und -Stanniden³ bereits früher untersucht. In diesem Zusammenhang erwies es sich als zweckmäßig, die auftretenden $M_6\text{Si}$ - oder $M_6\text{Ge}$ -Prismen an Hand ihres Prismenseitenverhältnisses zu kennzeichnen. Es zeigte sich, daß die Prismenseitenverhältnisse der Erdalkaliverbindungen bei etwa 1,2, jene der Seltenen Erdverbindungen etwa bei 1,1 liegen. Ausnahmen gab es jedoch bei den Eu- und, in geringerem Maße, bei den Yb-Verbindungen, die Prismenseitenverhältnisse ähnlich den Erdalkaliverbindungen aufweisen. Diese Anomalie wird auch offenbar bei einem Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina.

¹ O. Schob und E. Parthé, Acta Cryst. [Kopenhagen] **19**, 214 (1965).

² D. Hohnke und E. Parthé, Acta Cryst. **20**, 572 (1966).

³ W. Rieger und E. Parthé, Acta Cryst. **22**, 919 (1967).

Erschien uns von Interesse zu untersuchen, ob solche Anomalien auch bei den Monogalliden auftreten. Eine Anzahl von Monogalliden der Seltenen Erden war bereits strukturell untersucht worden, insbesondere von *Dwight*⁴, aber die Informationen reichten nicht aus, um kristallchemische Vergleiche mit den Siliciden und Germaniden anstellen zu können.

Probenherstellung und experimentelle Technik

Folgende Proben wurden angesetzt: NdGa, SmGa, EuGa, HoGa, ErGa, TmGa, YbGa und LuGa. Als Ausgangsmaterialien dienten: Seltene Erden von Bernard Ring, Inc., New York, mit einem Reinheitsgrad von 99,9%, und reines Gallium (99,99%) von A. D. MacKay, Inc., New York.

Die Proben wurden im Lichtbogenofen unter Argon erschmolzen und anschließend 10 Tage bei 800° C im abgeschlossenen und evakuierten Quarzrohr homogenisiert. Die Proben zeigen metallischen Charakter und sind offenbar gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit nicht empfindlich. Die röntgenographische Identifizierung erfolgte durch Pulveraufnahmen. Die Intensitäten des HoGa-Diagramms wurden von Diffraktometeraufnahmen planimetriert*. Die Strukturverfeinerung dieser Substanz erfolgte unter Verwendung des Least Squares Rechenprogramms von *Gantzel, Sparks* und *Trueblood*⁵.

Ergebnisse

Die Diagramme von NdGa, SmGa, HoGa, ErGa, TmGa und LuGa ließen sich orthorhombisch indizieren mit Gitterkonstanten, wie in Tab. 1 angegeben. Die Gitterkonstanten von NdGa, SmGa, ErGa, TmGa und LuGa stimmen gut überein mit den kürzlich von *Dwight*⁴ gegebenen Werten. Intensitätsrechnungen bewiesen, daß alle diese Gallide im CrB-Typ mit Raumgruppe Cmcm (D_{2h}^{17}) kristallisieren. Eine Parameterverfeinerung erfolgte nur an HoGa. Die endgültigen Daten, berechnet aus 39 beobachteten und unbeobachteten Intensitäten, sind:

$$4 \text{ Ho in } 4(c) \text{ mit } y_{\text{Ho}} = 0,142_1, B_{\text{isotrop}} = 1,0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$4 \text{ Ga in } 4(c) \text{ mit } y_{\text{Ga}} = 0,423_7, B_{\text{isotrop}} = 1,0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Als *R*-Wert $\left(\frac{\sum |F_{\text{beob.}}| - |F_{\text{ber.}}|}{\sum |F_{\text{beob.}}|} \right)$ ergibt sich 0,106.

Eine Auswertung der Diffraktometeraufnahme von HoGa mit Intensitätsberechnung findet man in Tab. 2.

* Dabei mußte die Methode nach *Swanson, Morris* und *Evans*⁶ angewendet werden, um die starken Orientierungseffekte der plättchenförmigen Kristalle so weit wie möglich zu verringern.

⁴ *A. E. Dwight*, persönliche Mitteilung (1965); s. auch *A. E. Dwight, R. A. Conner* und *J. W. Downey*, Ber. der „5th Rare Earth Research Conference, Iowa State University, Ames, Iowa, 1965“, S. 35.

⁵ *P. K. Gantzel, R. A. Sparks* und *K. N. Trueblood*, Univ. of California Program UCLA LS 1 (1961).

⁶ *H. E. Swanson, M. C. Morris* und *E. H. Evans*, National Bureau of Standards Monograph 25, Section 4, S. 2 (1966).

Zum Unterschied von den oben angeführten Proben schlugen alle Versuche fehl, EuGa oder YbGa herzustellen. Wir sind der Ansicht, daß Monogallide von Eu und Yb nicht existieren.

Diskussion

Es wurde in einer früheren Arbeit gezeigt⁷, daß sich die kristallchemischen Beziehungen zwischen Seltenen Erd-Verbindungen gleicher

Tabelle 1. Gitterkonstanten (in Ångstrom-Einheiten) und Einheitszell-Volumina der Monogallide von Sc, Y und Seltenen Erden mit CrB(TlJ)-Typ (Aufstellung Cmc₂m)

	a	b	c	V	Lit.
ScGa	4,022 ± 0,004	10,205 ± 0,008	3,895 ± 0,004	159,9	1
YGa	4,302 ± 0,004	10,86 ± 0,010	4,073 ± 0,004	192,0	1
LaGa	4,50 ± 0,01	11,39 ± 0,03	4,23 ± 0,01	216,8	13
CeGa	4,47 ± 0,01	11,34 ± 0,03	4,21 ± 0,01	213,4	13
PrGa	4,452	11,331	4,195	211,6	9
	4,424	11,346	4,201	210,9	4
NdGa	4,441	11,240	4,170	208,1	4
	4,435 ± 0,005	11,23 ± 0,010	4,182 ± 0,05	208,3	10
SmGa	4,381	11,122	4,147	202,1	4
	4,385 ± 0,004	11,120 ± 0,010	4,145 ± 0,004	201,8	10
GdGa	4,341 ± 0,008	11,02 ± 0,02	4,066 ± 0,003	194,5	11 *
TbGa	4,33	10,90	4,06	191,6	12
	4,32	10,94	4,08	192,1	4
DyGa	4,300 ± 0,004	10,89 ± 0,02	4,047 ± 0,001	190,4	11 **
	4,30	10,87	4,06	189,8	4
HoGa	4,281 ± 0,004	10,774 ± 0,008	4,050 ± 0,004	186,8	10
ErGa	4,261	10,727	4,035	184,4	4
	4,264 ± 0,006	10,72 ± 0,012	4,045 ± 0,006	184,9	10
TmGa	4,237	10,682	4,022	182,0	4
	4,251 ± 0,004	10,677 ± 0,001	4,015 ± 0,004	182,3	10
LuGa	4,20	10,59	4,00	177,9	4
	4,207 ± 0,005	10,585 ± 0,010	4,007 ± 0,005	178,4	10

* Gitterparameter *b* und *c* in der Originalarbeit vertauscht.

** Dr. *Moriarty* hat uns informiert, daß in der zitierten Arbeit sowohl der *b*- und *c*-Wert vertauscht als auch der *c*-Wert falsch angegeben wurde. Die hier zitierten Werte sind die von Dr. *Moriarty* richtiggestellten.

⁷ *E. Parthé*, in „Propriétés thermodynamiques, physiques et structurales des dérivés semi-métalliques“. Editions du CNRS, Paris (1967), S. 195.

⁸ *K. Gschneidner* in: „Rare Earth Alloys“, D. Van Nostrand Company, Princeton, Toronto, London, New York (1961), S. 10.

⁹ *A. Iandelli*, Rend. Accad. Lincei **29**, 62 (1960).

¹⁰ Diese Arbeit

¹¹ *N. C. Baenziger* und *J. L. Moriarty*, Acta Cryst. **14**, 946 (1961).

¹² *J. W. Cable*, *W. C. Koehler* und *E. O. Wollan*, Phys. Rev. **135 A**, 240 (1964).

¹³ *E. Parthé*, *D. Hohnke*, *W. Jeitschko* und *O. Schob*, Naturwissensch. **52**, 155 (1965).

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von HoGa mit CrB-Typ (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung)

<i>hkl</i>	$d_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
020	5,387	20,44	20,59	0,3	3,2
110	3,978	37,48	37,73	6,7	1,4
021	3,237	56,62	56,90	28,3	18,9
111	2,838	73,65	73,65	100,0	100,0
130	2,751	78,37	78,49	43,1	51,6
040	2,694	81,78	82,29	25,0	33,8
131	2,276	114,54	114,74	41,3	54,5
041	2,243	117,95	118,21	17,3	20,7
200	2,141	129,49	129,72	22,7	25,4
002	2,025	144,68	145,03	18,9	18,3
220	1,989	149,94	—	0,02	< 1
150	1,925	160,15	—	0,07	< 1
022	1,896	165,13	—	0,01	< 1
112	1,805	182,17	182,40	1,6	1,0
060	1,796	184,00	—	0,2	< 1
221	1,786	186,11	186,43	9,7	4,1
151	1,738	196,32	196,45	10,4	3,8
240	1,676	211,27	211,21	10,8	11,0
061	1,642	220,17	220,40	7,5	6,6
132	1,631	223,06	223,50	15,9	14,0
042	1,619	226,46	226,65	9,5	10,1
241	1,549	247,44	247,44	9,5	8,7
202	1,471	274,17	274,57	12,1	12,3
170	1,448	282,82	282,39	11,2	11,3
222	1,419	294,62	—	0,01	< 1
310	1,415	296,47	—	0,4	< 1
152	1,395	304,83	—	0,03	< 1
260	1,376	313,49	—	0,2	< 1
171	1,364	318,99	—	0,1	< 1
080	1,347	327,11	—	0,3	< 1
062	1,344	328,68	—	0,2	< 1
311	1,336	332,64	332,10	7,9	5,9
330	1,326	337,35	337,21	3,7	3,6
023	1,310	345,98	—	1,6	1,0
261	1,303	349,66	349,15	6,3	6,5
242	1,291	355,95	356,46	8,1	8,8
113	1,279	363,02	} 363,08	6,7	} 10,0
081	1,278	363,28		3,7	
331	1,260	373,52	373,13	4,9	4,7
133	1,212	403,91	404,40	4,2	3,3
043	1,207	407,32	406,95	1,8	2,7
350	1,190	419,13	—	0,01	< 1
172	1,178	427,50	427,00	10,3	9,4

Stöchiometrie zweckmäßig durch die Abhängigkeit des Zellvolumens von den dreiwertigen Ionenradien darstellen lassen. Wie früher diskutiert,

bedeutet die Heranziehung der Radien des dreiwertigen Ions der Seltenen Erden nicht, daß die Verbindungen unbedingt ionischen Bindungscharakter haben, sondern die r^{3+} -Skala dient als ein bequemer Maßstab zur Beschreibung der Größe der Seltenen Erdatome in einem bestimmten Elektronenzustand. Diese Art der Darstellung ermöglicht es, Abweichungen im Elektronenzustand einzelner Seltener Erd-Elemente leicht festzustellen. Die Abhängigkeit der Kubikwurzel des Zellvolums der Monogallide Seltener Erden von den Radien des dreiwertigen Ions wird in

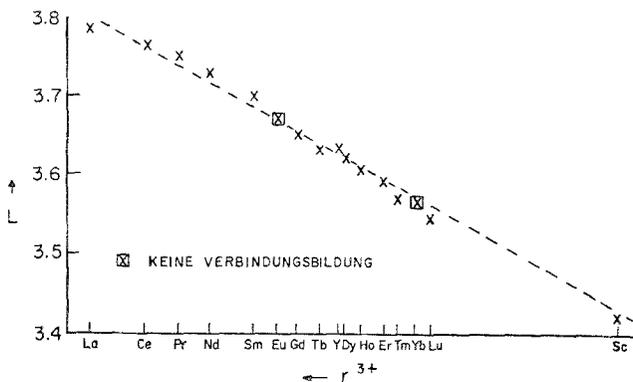


Abb. 1. Die dreiwertig-ionischen Radien der Seltenen Erdmetalle, aufgetragen gegen die Kubikwurzel des Formeleinheitsvolums der Seltenen Erd-Monogallide mit CrB-Struktur

Abb. 1 gezeigt. Der lineare Verlauf deutet auf gleichen Elektronenzustand der Seltenen Erdatome in allen diesen Verbindungen hin. Im Vergleich mit entsprechenden Diagrammen für Monosilicide und -germanide fällt auf, daß die Eu- und Yb-Verbindungen, die bei den Siliciden und Germaniden immer positive Abweichungen zeigen, bei den Galliden überhaupt nicht gebildet werden. Wie oben bei der Besprechung der Prismenseitenverhältnisse angedeutet, benehmen sich Eu und Yb in vielen ihrer Verbindungen wie Erdalkalielemente (s. auch *Gschneidner*⁸). Ganz entsprechend diesem allgemeinen Verhalten existieren keine Monogallide der Erdalkalimetalle. Dies läßt darauf schließen, daß der CrB-Typ eines größeren Elektronenangebotes bedarf, als in den Erdalkaligalliden bzw. EuGa und YbGa vorhanden wäre.

Es wurde früher^{1, 2} gezeigt, daß es zweckmäßig ist, die bekannten Vertreter des CrB- bzw. FeB-Strukturtyps in 2 Gruppen einzuteilen. Gruppe 1 enthält die Silicide und Germanide, Gruppe 2 die Nickelide und Platinide. Die beiden Gruppen unterscheiden sich in der Form des Prismas, das in Gruppe 1 gedehnt und in Gruppe 2 gestaucht ist. Die Seltenen Erd-Gallide gehören in Gruppe 1; die Prismen der Gallide sind jedoch gegenüber denen der Silicide etwas verkürzt. Die Prismen der Erdalkalisilicide und -germanide sind hingegen mehr gedehnt als die der Seltenen Erd-

Silicide und -Germanide. Die Prismendimensionen kann man mit der Differenz der Valenzelektronen zwischen Komponente A und B in Verbindung bringen.

Es ist zur Zeit noch nicht möglich, Gründe anzugeben, warum in einem Fall die CrB- und im anderen Fall die FeB-Struktur auftritt. Wir wollen jedoch hier darauf hinweisen, daß ein Vergleich der Strukturen von Gruppe 1 und Gruppe 2, wie in Tab. 3 dargestellt, Abfolgen von CrB- und FeB-Strukturtypen zeigt, die zueinander genau entgegengesetzt verlaufen. Als Beispiel: dem CrB \rightarrow FeB-Übergang vom YSi zum ZrSi entspricht der FeB \rightarrow CrB-Übergang vom YNi zum ZrNi.

Tabelle 3. Abfolge der CrB- und FeB-Strukturtypen bei den Verbindungen der Gruppen 1 und 2 (Umrandung bedeutet FeB-Typ)

Gruppe 1		Gruppe 2	
YSi	ZrSi	YNi	ZrNi
LaSi	HfSi	LaNi /	LuNi
			HfNi
YGe	ZrGe	YPt	ZrPt
LaGe	HfGe	LaPt /	LuPt
			HfPt

Diese Arbeit wurde von der Advanced Research Projects Agency, Office of the Secretary of Defense, und dem US Public Health Service (USPH-grant DE-02135) unterstützt, wofür wir danken.