

Neue Abkömmlinge der TiSi_2 -Struktur

Von

G. Flieler, H. Völlenkke und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 14. August 1968)

In Mn-Defektdisiliciden führt Substitution von Mn durch Cr, Fe oder Co zur Ausbildung neuer Phasen, die durch bestimmte Vielfache der *c*-Achse einer charakteristischen Unterzelle repräsentiert werden. Das Verhältnis Metall/Silicium ist eine Funktion der Valenzelektronenkonzentration. Os_2Ge_3 erweist sich als isotyp mit Os_2Si_3 und gehört damit ebenfalls zu den TiSi_2 -Abkömmlingen.

Substitution of Mn by Cr, Fe or Co within Mn-defect disilicides leads to a series of new phases characterized by various multiples of the *c*-axis of the subcell. The metal/silicon ratio depends on the valence electron concentration. Os_2Ge_3 has been found to be isotypic with Os_2Si_3 , another derivative of the TiSi_2 -structure type.

In mehreren Arbeiten wurde bereits ausführlich über binäre und ternäre Defektdisilicide sowie analoge Defektgermanide berichtet, die sich vom TiSi_2 -Typ herleiten. Im einzelnen wurde dort auch die Abhängigkeit der Zusammensetzung bzw. des Silicium- oder Germaniumdefektes von der Valenzelektronenkonzentration diskutiert¹⁻⁷.

¹ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **94**, 681 (1963).

² O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, 1527 (1964).

³ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, 1538 (1964).

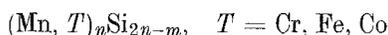
⁴ H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1544 (1964).

⁵ H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **97**, 506 (1966).

⁶ H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 176 (1967).

⁷ H. Völlenkke, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Z. Kristallogr. **124**, 9 (1967).

Defektdisilicide der allgemeinen Formel



Substitution von Mangan durch Chrom, Eisen und Kobalt in $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ ergab Anzeichen für ein analoges Verhalten^{8, 9}, weshalb eine eingehende strukturehemische Untersuchung erfolgte.

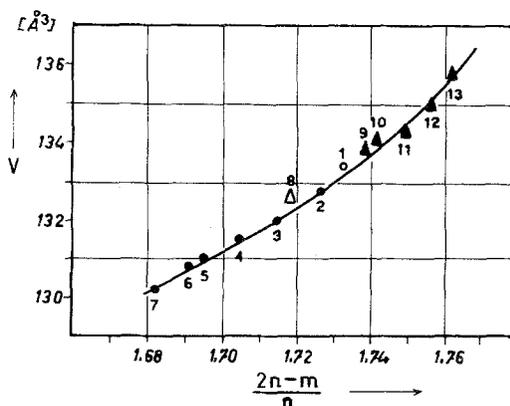


Abb. 1. Abhängigkeit des Volumens der Unterzelle vom Si-Gehalt; die Zahlen entsprechen den in Tab. 1 angeführten Phasen $(\text{Mn}, T)_n\text{Si}_{2n-m}$. ○ $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ 1; ● $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_n\text{Si}_{2n-m}$ 2—7; ▲ $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_n\text{Si}_{2n-m}$ 9—13; △ $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_n\text{Si}_{2n-m}$ 8

Herstellung der Proben

Zunächst wurden Pulvermischungen gemäß Ansatz $(\text{Mn}, T)\text{Si}_{1,8}$ mit abnehmenden Mn/T -Verhältnis (zwischen 95/5 und 60/40*) im Hochfrequenzofen erschmolzen und anschließend bei 1000°C 50 Stdn. getempert. Dabei zeigte sich, daß neben dem charakteristischen Konstituenten freies Silicium auftritt. Der Anteil an Silicium wurde abgeschätzt und beim Ansatz neuer Proben berücksichtigt (1200°C , 24 Stdn., unter Argonatmosphäre). Die so hergestellten Proben waren röntgenographisch homogen.

Ergebnisse

Das Muster der Pulveraufnahmen dieser Proben bleibt bis zu einem Austausch von 25% Mn durch Fe, 20% Mn durch Cr und etwa 3% Mn durch Co erhalten, was mit früher gemachten Beobachtungen überein-

* Alle Angaben in Atom%.

⁸ K. O. Burger, Dissertation, Techn. Hochschule Wien, 1963.

⁹ H. Völlenkle, Dissertation, Univ. Wien, 1964.

stimmt⁸. Die Gitterparameter der Unterstruktur weisen auf einen quasi-homogenen Austausch hin. Aus Abb. 1 ist der einheitliche Gang des Volumens der Unterzelle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ersichtlich.

Die Pulveraufnahmen lassen jedoch wieder die schon erwähnten, charakteristischen Verschiebungen der Überstrukturefflexe¹⁰ erkennen (Abb. 2). Unter Beibehaltung des früher entwickelten Bauprinzips gelingt die Indizierung der Röntgenogramme, die auf die in Tab. 1 zusammen-

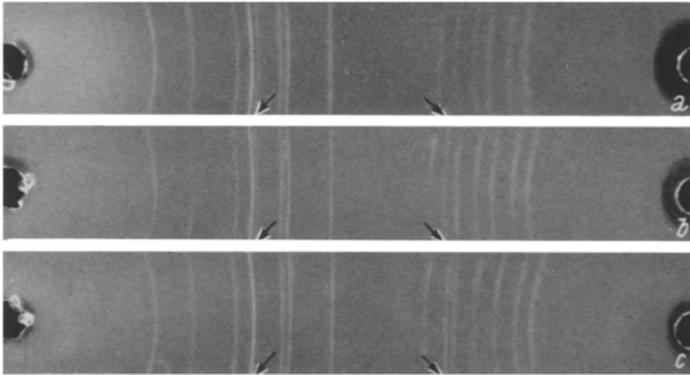


Abb. 2. Pulveraufnahmen (CrK α -Strahlung) der Phasen $(\text{Mn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25})\text{Si}_{1,763}$ (a), $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ (b) und $(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})\text{Si}_{1,706}$ (c); die Verschiebung der stärksten Überstrukturefflexe ist durch Pfeile gekennzeichnet

gestellten Ergebnisse führt. Danach erhöht Mn/Cr-Austausch den Siliciumgehalt, während Mn/Fe- und Mn/Co-Substitution mit einer Abnahme der Siliciumkonzentration verbunden ist (Abb. 3). Die Änderung der Zusammensetzung ist somit in erster Linie eine Funktion der Valenzelektronenkonzentration, die gegenüber Mn (7 A-Gruppe) durch den Einbau von Cr (6 A-Gruppe) abnimmt, durch den Zusatz von Fe und Co (8 A-Gruppe) hingegen ansteigt. Dies steht mit früher beobachteten Regelmäßigkeiten dieser Verbindungsklasse in Einklang. Charakteristisch ist auch der Gang im Achsenverhältnis c'/a (Abb. 4), der allerdings nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den Defektgallogermaniden⁵.

Bemerkenswert ist die Isotypie zwischen $(\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})_{11}\text{Si}_{19}$ und $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$; der vollkommen gleiche Aufbau läßt sich hier einerseits durch Mn/Fe-Substitution in $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, andererseits durch Glühbehandlung des reinen Mangandefektdisilicides erreichen. In diesem Falle könnte eine echte Mischphase $(\text{Mn}, \text{Fe})_{11}\text{Si}_{19}$ existieren.

Wie mehrfach ausgeführt, erweist sich in dieser Verbindungsklasse eine Kontrolle durch Einkristallaufnahme als unerlässlich. Aus Proben

Tabelle 1. Gitterparameter, Zusammensetzung und Volumen der Unterzelle der Verbindungen (Mn, T)_nSi_{2n-m}

Formel (Mn, T) _n Si _{2n-m}	$\left(\frac{2n-m}{n}\right)$ ber.	$\left(\frac{2n-m}{n}\right)$ gem.	a, Å	c, Å	c', Å	c'/a	V	n
1 Mn ₁₅ Si ₂₆	1,733	1,734	5,525	65,55	4,37 ₀	0,7910	133,40	15
2 (Mn _{0,95} Fe _{0,05}) ₁₁ Si ₁₉	1,727	1,727	5,518	47,96	4,36 ₀	0,7914	132,75	11
3 (Mn _{0,9} Fe _{0,1}) ₇ Si ₁₂	1,714	1,715	5,510	30,46 ₄	4,35 ₂	0,7898	132,13	7
4 (Mn _{0,85} Fe _{0,15}) ₁₇ Si ₂₉	1,706	1,705	5,503	73,86 ₅	4,34 ₅	0,7896	131,57	17
5 (Mn _{0,8} Fe _{0,2}) ₂₃ Si ₃₉	1,696	1,695	5,49 ₆	99,79 ₇	4,33 ₉	0,7895	131,08	23
6 (Mn _{0,75} Fe _{0,25}) ₂₉ Si ₄₉	1,690	1,691	5,49 ₀	125,68 ₆	4,33 ₄	0,7894	130,63	29
7 (Mn _{0,7} Fe _{0,3}) ₂₂ Si ₃₇	1,682	1,682	5,48 ₃	95,17 ₂	4,32 ₆	0,7890	130,04	22
8 (Mn _{0,95} Co _{0,05}) ₂₅ Si ₄₃	1,720	1,719	5,51 ₆	108,95 ₀	4,35 ₈	0,7901	132,61	25
9 (Mn _{0,95} Cr _{0,05}) ₁₉ Si ₃₃	1,737	1,738	5,53 ₈	83,06 ₈	4,37 ₂	0,7902	133,83	19
10 (Mn _{0,9} Cr _{0,1}) ₃₁ Si ₅₄	1,742	1,742	5,53 ₄	135,71 ₈	4,37 ₈	0,7911	134,10	31
11 (Mn _{0,85} Cr _{0,15}) ₄ Si ₇	1,750	1,750	5,53 ₇	17,53 ₂	4,38 ₃	0,7916	134,38	4
12 (Mn _{0,8} Cr _{0,2}) ₂₀ Si ₅₁	1,758	1,757	5,54 ₆	127,28 ₁	4,38 ₉	0,7914	135,00	29
13 (Mn _{0,75} Cr _{0,25}) ₁₇ Si ₃₀	1,765	1,763	5,55 ₂	74,66 ₄	4,39 ₂	0,7911	135,67	17

gemäß Ansatz $(\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{Si}_{1,8}$ und $(\text{Mn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25})\text{Si}_{1,8}$ konnten Einkristalle isoliert werden. *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen um $[001]$ und $[100]$ ($\text{CoK}\alpha$ - und $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) führen im Falle des Mn—Fe-

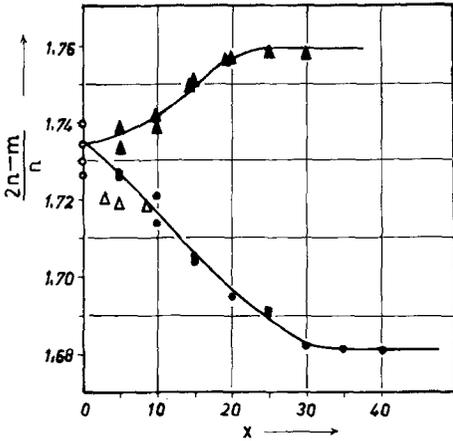


Abb. 3. Abhängigkeit der Siliciumkonzentration vom *T*-Metallgehalt für Phasen vom Typ $(\text{Mn}, T)_n\text{Si}_{2n-m}$.
 ○ $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$, ● $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_n\text{Si}_{2n-m}$,
 ▲ $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_n\text{Si}_{2n-m}$,
 △ $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_n\text{Si}_{2n-m}$

ähnlich wie dies auch beim reinen Mangandefektdisilicid beobachtet wurde¹⁰. Demnach existieren auch in den substituierten Defektdisiliciden

Silicids auf eine 38fache, für das Mn—Cr-Silicid auf eine 17fache *c*-Achse der Unterzelle. Nach dem allgemeinen Bauprinzip können die beiden Phasen als $(\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{38}\text{Si}_{65}$ und $(\text{Mn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25})_{17}\text{Si}_{30}$ formuliert werden. Um die Unterschiede der beiden Verbindungen deutlich zu machen, wurden die Äquatorumzeichnungen von $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, $(\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{38}\text{Si}_{65}$ und $(\text{Mn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25})_{17}\text{Si}_{30}$ in Abb. 5 zusammengestellt. Die Einheiten sind dabei jeweils auf die Unterzelle bezogen, derart, daß die Reflexe der Unterzelle dieser drei Verbindungen übereinanderzuliegen kommen.

Schließlich sei bemerkt, daß selbst bei konstantem Mn/*T*-Verhältnis durch Variation der Herstellungsbedingungen verschiedene Vervielfachungen auftreten können,

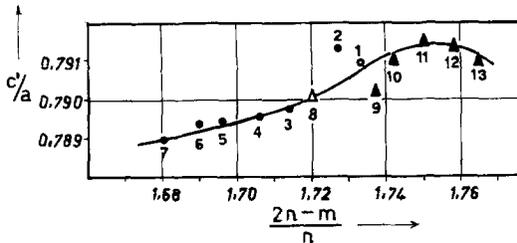


Abb. 4. Achsenverhältnis c'/a der Unterzelle in Abhängigkeit vom Si-Gehalt; Bezeichnung wie in Abb. 1

mehrere sehr eng nebeneinanderliegende Strukturvarianten. Dafür liefern auch Messungen der Konzentrationsverteilung mit der Elektronen-

¹⁰ G. Fliether, H. Völlenkle und H. Nowotny, Mh. Chem. 98, 2173 (1967).

mikrosonde Hinweise¹¹. Allerdings scheint die Ausbildung solcher pseudohomogener Bereiche bei diesen Strukturen mit zunehmendem Fe- bzw. Cr-Gehalt der Legierungen abzunehmen. Auch die Koexistenz

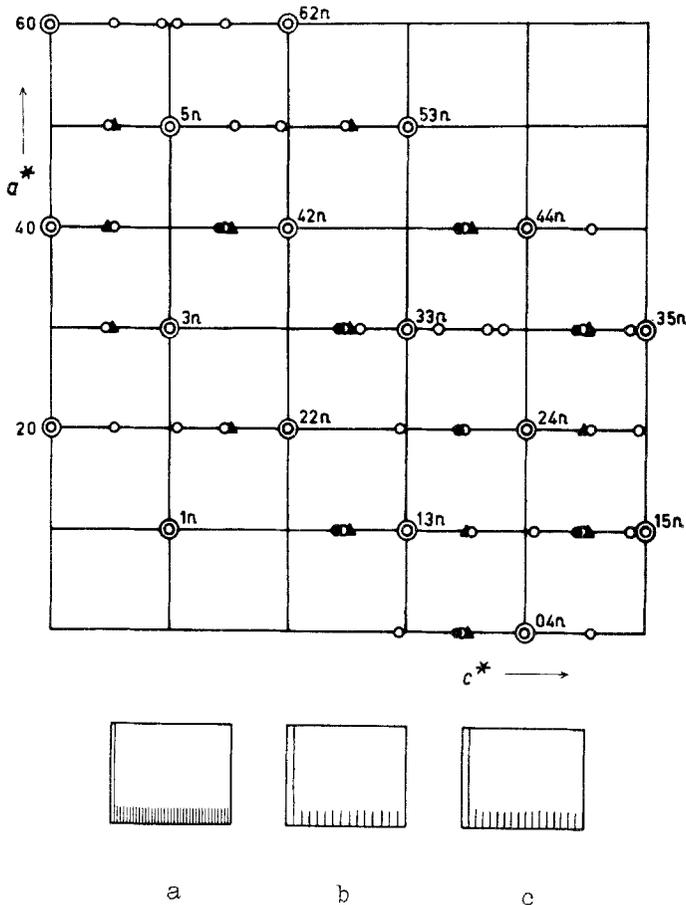


Abb. 5. Umzeichnung von Weissenberg-Äquatoraufnahmen um $[100]$; ($\text{CuK}\alpha$). \bigcirc $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ (b). \bullet ($\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$) $_{38}\text{Si}_{65}$ (a) \blacktriangle ($\text{Mn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}$) $_{17}\text{Si}_{30}$ (c). \odot gemeinsame Reflexe der Unterzelle. Der Raster der Überzelle ist für die drei verschiedenen Verbindungen unter der Umzeichnung getrennt dargestellt

zweier bzw. mehrerer Verbindungen mit verschiedener Vervielfachung ist vor allem bei den Mn—Cr- und Mn—Co-Siliciden nicht auszuschließen; dies wird durch den mit steigendem Cr-Gehalt zunehmend diffusen Charakter der Überstrukturlinien sowie auch durch Mikrosondenmessungen nahegelegt.

¹¹ G. Flieler, Dissertation, Univ. Wien, 1968.

Die Kristallart Os_2Ge_3

Wie früher gezeigt wurde^{1, 5, 7, 12, 13}, leiten sich auch die Phasen Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 und Os_2Si_3 vom TiSi_2 -Typ ab, doch sind diese durch eine Verdopplung der Unterzelle in Richtung der a - und c -Achse charakterisiert.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von Os_2Ge_3 ; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	Int.gesch.
(202)	45,6	45,8	st
(212)	50,1	49,4	ss
(321)	65,2	65,7	ss
(400)	71,8	71,9	mst
(322)	86,0	86,0	s
(421)	96,6	97,1	mst K
(223)	98,2		
(500)	112,1	112,5	s
(430)			
(422)	117,4	117,6	sst
(204)	128,7	129,0	ss
(214)	133,2	133,7	ss
(413)	138,5	139,1	s
(440)	143,5	143,6	mst
(224)	146,6	147,1	st
(433)	174,4	174,6	ss
(503)			
(105)	177,5	178,0	s
(602)	189,1	188,8	st
(613)	228,2	228,4	ss
(642)	260,9	260,7	m
(206)	267,0	266,8	ms
(800)	287,0	287,1	s
(624)	290,1	290,3	mst
(634)	312,6	312,7	ss
(742)	319,2	320,8	ss
(812)			
(822)	332,7	332,3	m
(426)	338,8	338,9	m
(840)	358,8	358,8	m
(307)	379,4	379,8	ss
(921)	388,2	388,3	ss
(761)			
(850)	399,2	399,5	ss
(606)	410,6	411,0	ms
(664)	433,6	433,9	m

¹² O. Schwomma, Dissertation, Univ. Wien, 1964.

¹³ O. Schwomma, H. Novotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **94**, 924 (1963).

¹⁴ G. Weitz, L. Born und E. Hellner, Z. Metallkde. **51**, 238 (1960).

Es wurde deshalb geprüft, ob ein analoges Osmiumgermanid (Os_2Ge_3) ebenfalls besteht. Diese Verbindung konnte nach 24stdg. Sintern (in evak. Quarzampullen) eines Ansatzes gemäß $\text{OsGe}_{1,5}$ homogen erhalten werden*. Das Röntgenogramm bestätigt die Isotypie mit den Phasen Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 und Os_2Si_3 . Die Indizierung einer Pulveraufnahme (Tab. 2) führt auf folgende Gitterparameter:

$$a = 11,51_1 \text{ \AA},$$

$$c = 9,26_7 \text{ \AA},$$

$$c/a = 0,8051.$$

Über die Kristallstruktur wird später berichtet.

* Auch die von *Weitz, Born* und *Hellner*¹⁴ beschriebene Phase OsGe_2 wurde aufgefunden.