

Ternäre Erdalkali- und Seltene Erd-Silicide und -Germanide mit AIB_2 -Struktur

Von

Wolfgang Rieger* und Erwin Parthé

School of Metallurgy and Materials Science, and Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA

(Eingegangen am 2. September 1968)

Der AIB_2 -Strukturtyp (C 32) wurde für $SrGeZn$, elf Verbindungen mit der Zusammensetzung $RGe_{1,33}Cu_{0,67}$ und vierzehn Silicide der Formel $RSi_{1,33}Cu_{0,67}$ aufgefunden, wobei R ein Atom der Erdalkaligruppe oder der Seltenen Erdelemente symbolisiert. Das Auftreten von binären und ternären Vertretern dieses Strukturtyps wird in Beziehung gesetzt zu einem bestimmten Bereich der Valenzelektronenkonzentration.

Ternary Alkaline Earth- and Rare Earth-Silicides and -Germanides with AIB_2 -Structure

The AIB_2 type structure was found with $SrGeZn$, eleven phases of composition $RGe_{1,33}Cu_{0,67}$ and fourteen silicides of composition $RSi_{1,33}Cu_{0,67}$ where R indicates an alkaline earth or a rare earth element. The occurrence of binary and ternary representatives of this structure type can be correlated with a certain range of valence electron concentration.

Es ist allgemein bekannt, daß die Anordnung der Atome in den Strukturen von Silicium und Phosphor auch bei binären oder mehrkomponentigen Verbindungen auftritt, wenn der durchschnittliche Elektronenbeitrag der beteiligten Elemente ebenso groß ist wie der von Silicium bzw. Phosphor. Dem Silicium entsprechen zum Beispiel die *Grimm—Sommerfeld*-Verbindungen, während die Verbindungen GeS , $GeSe$, SnS , $SnSe$ binäre Analoge des schwarzen Phosphors sind und α - $GeTe$ die Atomanordnung des roten Phosphors aufweist. In beschränktem Umfang kann dieses einfache Konzept auch bei gewissen Übergangsmetall-Siliciden angewendet werden, wobei angenommen wird, daß die Atomanordnung

* Derzeitige Adresse: Lonza A.G. in Sins, CH-5643, Schweiz.

praktisch unverändert bleibt, wenn die Silicium-Atome durch ein isoelektronisches Elementgemisch ersetzt werden. Es wurde bereits in einer früheren Veröffentlichung gezeigt¹, wie das Konzept eines „Pseudo-Silicids“ angewendet werden kann, um das Auftreten der Struktur von gewissen ternären Verbindungen vorauszusagen. Zum Beispiel wurde das Auftreten eines Molybdän—Aluminium-Phosphides mit einer Disilicid-Struktur postuliert; dies konnte experimentell verifiziert werden.

Es war von Interesse festzustellen, ob dieses einfache Konzept auch bei den Galliden verwendet werden kann. Wir wählten dazu die Digallide der Seltenen Erden und der Erdalkalimetalle, die nach *Haszko*² im AlB_2 -(C32)-Typ oder, im Falle des $YbGa_2$ ³, in einer hiezu verwandten Struktur kristallisieren. Der AlB_2 -Strukturtyp tritt auch bei den Siliciden und Germaniden der Seltenen Erden auf, doch hier nur bei Silicium- bzw. Germanium-Unterschuß. Die Zusammensetzung dieser Defekt-Verbindungen wird mit Werten zwischen $R_3Si(Ge)_5$ und $R_2Si(Ge)_3$ angegeben⁴. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Vertreter dieses Typs vom formalen Elektronenbeitrag der Legierungspartner der Seltenen Erden ist auffällig und läßt vermuten, daß sowohl bei den binären als auch bei den ternären Repräsentanten die Valenzelektronenkonzentration eine Rolle spielt. Wenn man den Elektronenbeitrag des Ga mit 3 Elektronen/Atom annimmt, kann man für die Formel der Digallide $R3_2$ schreiben. Zwei mögliche Zusammensetzungen für „Pseudo-Digallide“ sind demnach $R42$ und $R4_{1,33}1_{0,67}$.

Wir synthetisierten 25 Proben der Zusammensetzung $RSi_{1,33}Cu_{0,67}$ und $RGe_{1,33}Cu_{0,67}$ und weiters $SrGeZn$ als ein Beispiel für eine $R42$ -Verbindung. Alle Proben wurden aus den Elementen im Lichtbogen unter Argon erschmolzen. Die Verbindungen wurden mit Hilfe von Pulveraufnahmen identifiziert; Proben, die Erdalkalielemente enthielten, mußten durch Ligroin vor Oxydation geschützt werden. Dies war jedoch nicht notwendig für Legierungen, die Seltene Erdmetalle enthielten.

Die Beugungsdiagramme aller Verbindungen konnten mit einfachen hexagonalen Einheitszellen indiziert werden. Keine systematischen Auslöschungen wurden gefunden. Aus der Einheitszelle konnte der Schluß gezogen werden, daß nur eine Formeleinheit enthalten ist. Es kommt daher nur eine Art der Atomanordnung in Frage, die man in Abhängigkeit von dem Wert eines freien Parameters entweder als CdJ_2 (C6)- oder AlB_2 -(C32)-Typ bezeichnet. Der CdJ_2 -Typ ist charakterisiert durch Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3) mit 1 Cd in 1(a) und 2 J in 2(d). Die 2(d)-Punktlage

¹ *H. Boller* und *E. Parthé*, *Acta Cryst.* **16**, 1095 (1963).

² *S. E. Haszko*, *Trans. AIME* **221**, 201 (1961).

³ *A. Iandelli*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **330**, 221 (1964).

⁴ *E. Parthé*, in „Propriétés thermodyn. physiques et struct. des dérivés semi-metall.“. Paris: Edition du CNRS, S. 195 (1967).

hat einen freien Parameter, der zum Beispiel bei YCd_2 mit $z_{\text{Cd}} = 0,47^5$ und bei EuGe_2 mit $z_{\text{Ge}} = 0,40^6$ angegeben wurde. Wenn $z = 1/2$, erhält man den AlB_2 -Typ mit Raumgruppe $\text{P6}/\text{mmm}$ (D_{6h}^1) mit 1 Al in 1(a) und 2 B in 2(d).

Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ergab sich bei einem z -Wert von $1/2$, das heißt, alle Verbindungen kristallisieren im AlB_2 -Strukturtyp, wobei Cu- und Si- bzw. Cu- und Ge-Atome statistisch über die 2(d)-Lage verteilt sind. Für SrGeZn fanden wir die Gitterparameter $a = 4,244 \pm 0,005$ und $c = 4,563 \pm 0,005$ Å. Die Streufaktoren für Zn und Ge sind so ähnlich, daß in diesem Falle eine allfällige geordnete Verteilung gar nicht festgestellt werden könnte. Die Gitterkonstanten der ternären Phasen, die Cu enthalten, sind in Tab. 1 angegeben. In diese Tabelle haben wir auch die kürzlich von *Raman*⁷ veröffentlichten Daten für Seltene Erd—Kupfer-Silicide aufgenommen.

Aus den experimentellen Daten (Tab. 1) ist klar erkennbar, daß sowohl bei den komplexen Siliciden als auch bei den Germaniden große homogene Bereiche mit AlB_2 -Struktur vorliegen. Von „ RSi_2 “ zu „ RCu_2 “ steigen die a -Parameter und fallen die c -Werte. Dieser Befund ist im Einklang mit geometrischen Überlegungen, nach denen der Wert der a -Gitterkonstante im wesentlichen von den Abständen zwischen den B -Atomen* abhängt. Zu ähnlichen Schlüssen kamen auch *Laves*⁸, *Raman*⁹ und *Raman* und *Steinfink*¹⁰. Der Ersatz von Si und Ge durch das größere Cu-Atom bedingt eine Aufweitung der ebenen B -Metall-Netze. Außerdem ist das c/a -Verhältnis im wesentlichen bestimmt durch das Radienverhältnis, wie schon *Laves* ausführlich behandelt hat. Danach fällt mit abnehmendem R_A/R_B das Achsenverhältnis der AlB_2 -Zelle. Bei den in Tab. 1 angeführten Verbindungen liegen die Achsenverhältnisse mit ganz wenigen Ausnahmen innerhalb des Bereiches von 1,07 bis 0,87, in dem ein Kontakt zwischen den A - und B -Atomen möglich ist. Die Möglichkeit, zweidimensionale ebene B -Netze auszubilden, während gleichzeitig A — B -Kontakt gewährleistet ist, dürfte die geometrische Bedingung für das Auftreten einer AlB_2 -Struktur sein.

* Wir verwenden das Symbol B (Kursivdruck, „italics“) für ein allgemeines Atom in einer A_xB_y -Verbindung, während B das chemische Zeichen für Bor ist.

⁵ *G. Bruzzone* und *A. F. Ruggiero*, *Rendic. Accad. Naz. Lincei* **33**, 312 (1963).

⁶ *E. I. Gladyshevskii*, *Dopov. Akad. Nauk Ukrain. SSR* **5**, 209 (1964).

⁷ *A. Raman*, *Naturwissensch.* **54**, 560 (1967).

⁸ *F. Laves*, in „Theory of Alloy Phases“. S. 124. Amer. Soc. Metals, Cleveland (1956).

⁹ *A. Raman*, *Z. Metallkde.* **58**, 179 (1967).

¹⁰ *A. Raman* und *H. Steinfink*, *Inorg. Chem.* **6**, 1789 (1967).

Diese geometrischen Überlegungen müssen den elektronischen Bedingungen gegenübergestellt werden, die den Ausgangspunkt unserer Studie darstellten. Im Hinblick auf die großen homogenen Bereiche der AlB_2 -Phasen müssen die letzteren modifiziert werden. Das Konzept eines be-

Tabelle 1. Strukturdaten der Erdalkali- und Selten-Erd-Kupfer-Silicide und -Germanide mit $AlB_2(C32)$ -Strukturtyp

	R—Si—Cu				R—Ge—Cu*			
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	Lit.	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	Lit.
Ca	(<i>i</i>) 4,039	4,322	1,070	*	(<i>j</i>) 4,156	4,345	1,045	*
Sr	(<i>i</i>) 4,108	4,625	1,126	*	(<i>j</i>) 4,230	4,619	1,092	*
Ba	(a) 4,117	5,019	1,219	11	(<i>j</i>) 4,616	4,700	1,018	*
					(<i>h</i>) 4,312	4,907	1,138	*
Y	(<i>i</i>) 4,000	4,023	1,006	*	(<i>j</i>) 4,04	4,05	1,00	*
	(<i>g</i>) 4,046	3,951	0,977	*	(<i>h</i>) 4,217	3,696	0,877	*
	(c) 4,146	3,757	0,906	7				
	(b) 4,144	3,727	0,899	7				
La	(<i>f</i>) 4,071	4,383	1,077	7	(<i>j</i>) 4,223	4,322	1,023	*
	(<i>i</i>) 4,107	4,345	1,058	*	(<i>h</i>) 4,323	4,050	0,937	*
	(<i>g</i>) 4,142	4,299	1,038	*				
	(e) 4,144	4,286	1,034	7				
Ce	(<i>i</i>) 4,075	4,280	1,075	*	(<i>j</i>) 4,197	4,245	1,011	*
	(<i>f</i>) 4,065	4,302	1,058	7	(<i>h</i>) 4,296	3,988	0,928	*
	(<i>g</i>) 4,124	4,214	1,024	*				
	(e) 4,136	4,237	1,024	7				
	(d) 4,238	4,030	0,951	7				
Pr	(<i>i</i>) 4,053	4,251	1,050	*	(<i>j</i>) 4,183	4,197	1,003	*
	(<i>g</i>) 4,123	4,162	1,009	*	(<i>h</i>) 4,274	3,971	0,929	*
Nd	(<i>i</i>) 4,048	4,214	1,041	*	(<i>j</i>) 4,173	4,155	0,996	*
	(<i>g</i>) 4,115	4,108	0,998	*	(<i>h</i>) 4,271	3,920	0,918	*
	(d) 4,210	3,914	0,930	7				
Sm	(<i>i</i>) 4,044	4,117	1,018	*	(<i>j</i>) 4,152	4,101	0,988	*
	(<i>g</i>) 4,082	4,075	0,998	*	(<i>h</i>) 4,255	3,847	0,904	*
Gd	(<i>i</i>) 4,029	4,057	1,009	*	(<i>j</i>) 4,136	4,041	0,977	*
	(<i>g</i>) 4,044	4,027	0,996	*	(<i>h</i>) 4,228	3,796	0,898	*
	(d) 4,165	3,771	0,905	7				
Tb	(<i>i</i>) 4,010	4,028	1,004	*	(<i>j</i>) 4,122	3,976	0,965	*
	(<i>g</i>) 4,060	3,949	0,973	*	(<i>h</i>) 4,218	3,744	0,888	*
Dy	(<i>i</i>) 4,020	3,971	0,988	*	(<i>j</i>) 4,038	4,037	1,000	*
	(<i>g</i>) 4,049	3,913	0,966	*	(<i>h</i>) 4,221	3,664	0,868	*
Ho	(i) 3,988	3,976	0,997	*	(<i>j</i>) 4,00	4,02	1,01	*
					(<i>h</i>) 4,225	3,608	0,854	*

Fortsetzung (Tabelle 1)

	R—Si—Cu				R—Ge—Cu*					
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	Lit.	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	Lit.		
Er	(<i>i</i>)	3,988	3,944	0,989	*	(<i>j</i>)	3,98	4,04	1,02	*
	(<i>g</i>)	4,114	3,687	0,896	*					
	(<i>c</i>)	4,115	3,683	0,895	⁷					
	(<i>b</i>)	4,139	3,636	0,878	⁷					
Tm	(<i>i</i>)	3,977	3,929	0,988	*	(<i>j</i>)	3,97	3,97	1,00	*
						(<i>h</i>)	4,220	3,545	0,840	*
Lu					(<i>j</i>)	3,83	4,05	1,06	*	

Die den Gitterkonstanten vorgesetzten Buchstaben haben folgende Bedeutung: (*a*) Zusammensetzung der Verbindung als $\text{BaSi}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}$ angegeben; (*b*) Zusammensetzung angegeben als $\text{RSi}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$, Cu-reich; (*c*) desgleichen, aber Si-reich; (*d*) $\text{RSi}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$; (*e*) Zusammensetzung angegeben als $\text{RSi}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}$, Cu-reich; (*f*) desgleichen, aber Si-reich; (*g*) RSiCu ; (*h*) RGeCu ; (*i*) $\text{RSi}_{1,33}\text{Cu}_{0,67}$; (*j*) $\text{RGe}_{1,33}\text{Cu}_{0,67}$.

* Eigene Messung.

stimmten diskreten Wertes der Valenzelektronenkonzentration muß ersetzt werden durch dasjenige eines relativ weiten Bereiches der elektronischen Konfiguration. Diese Überlegungen lassen sich auf verwandte Strukturtypen ausdehnen, wie z. B. den ThSi_2 - und CeCu_2 -Typ. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit denen von *Raman* und *Steinfink*¹⁰ für R—Al—Si -, R—Al—Ge - und R—Al—Sn -Systeme. Eine eingehende Behandlung eigener Ergebnisse für die anderen Strukturtypen an Seltenerd—Kupfer—Silicium-Legierungen soll an anderer Stelle erfolgen.

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

¹¹ O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii, O. S. Zarechnyuk und E. E. Cherkashin, *Wisnik*, Ser. Khim. **8**, 75 (1965); Chem. Abstr. **66**, 89258 y (1967).