

Silicide und Germanide mit $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Struktur

Von

G. Hanel und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. November 1969)

Die Verbindungen $\{Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu\}_6Cu_8Si_8$ sowie $\{Y, Yb\}_6Cu_8Ge_8$ werden hergestellt. Diese sind isotyp mit der $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Struktur. Die Gitterparameter werden ermittelt.

Silicides and Germanides with $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Structure Type

The compounds $\{Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu\}_6Cu_8Si_8$ and $\{Y, Yb\}_6Cu_8Ge_8$ have been prepared. They were found to be analogous with the $Gd_6Cu_8Ge_8$ -structure type. The lattice parameters have been determined.

Wie in einer vorangegangenen Arbeit¹ berichtet, existieren isotype Germanide der Zusammensetzung $SE_6Cu_8Ge_8$. Dabei kann anstelle des SE -Metalls auch Sc oder Y treten. In der Folge werden weitere Germanide sowie Silicide von diesem Typ beschrieben.

Bei der Aufklärung der Kristallstruktur der Verbindung $Gd_6Cu_8Ge_8$ durch Rieger¹ wurde darauf hingewiesen, daß infolge des fast gleichen Streuvermögens von Kupfer und Germanium auch röntgenographisch keine Entscheidung getroffen werden konnte zwischen einer Formel $Gd_6Cu_8Ge_8$ einerseits und $Gd_6Cu_{10}Ge_8$ andererseits. Im Verlaufe der Untersuchungen des Systems Gd—Cu—Ge ließ sich diese Phase bezüglich ihrer genauen Zusammensetzung nur annähernd erfassen, da bei der Herstellung der Proben im Lichtbogen Konzentrationsänderungen durch Verdampfungsverluste nur schwer zu vermeiden sind.

Es wurde deshalb versucht, mit Hilfe der Mikrosonde diese Frage zu klären, wobei allerdings weitere Schwierigkeiten auftraten; erstens fehlen SE -Metall-Reinstandards und zweitens müßten, falls solche zugänglich sind, für die beteiligten Elemente die Korrekturen (Absorption, Atomnummer, Sekundärfluoreszenz) genau bekannt sein. Bei dem betrachteten Problem würde die Fehlergrenze erneut die Unterscheidung

¹ W. Rieger, Mh. Chem. **101**, 449 (1970).

in Frage stellen. Es wurde deshalb die ternäre Phase $SECu_2Ge_2$ mit $ThCr_2Si_2$ -Struktur^{2, 3} als innerer Standard eingesetzt. Man kann dann annehmen, daß infolge des geringen Unterschiedes der Zusammensetzungen der beiden ternären Phasen die Korrekturfaktoren dieselben sind.

Gemessen wurde auf diese Weise im System: Ho—Ge—Cu. Allerdings läßt sich dabei Germanium selbst nicht bestimmen, weil die Ge—L α -Linie in die Absorptionskante von Holmium fällt⁴ und die Anregungsspannung zur Messung der Ge—K α -Linie zu niedrig ist. Zusätzlich wurden solche Messungen an den Systemen: Sc—Cu—Si und Y—Cu—Si durchgeführt in der Annahme, daß die isotypen Verbindungen der gleichen Formel entsprechen.

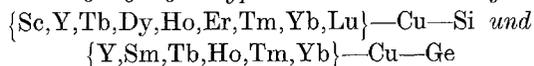
Die Bestimmung der Zusammensetzung der ternären Phase war bei Sc—Cu—Si am sichersten, da hier der Standard $ScCu_2Si_2$ metallographisch einphasig war. Das ist auch daran zu erkennen, daß die Summe der unabhängig voneinander gemessenen Gewichtsteile ziemlich genau 100% ergibt (Tab. 1).

Die Ergebnisse lassen eine Formel $SE_6Cu_{10}\{Si,Ge\}_6$ eindeutig zugunsten der Formel $SE_6Cu_8\{Si,Ge\}_8$ ausschließen. Es sieht so aus, als ob eher noch ein Teil des Kupfers durch Germanium oder Silicium ersetzt sei.

Tabelle 1. Ergebnisse der Mikrosonden-Messung an SE —Cu—Siliciden und -Germaniden

Ternäre Verbindung		Zusammensetzung, Gew. %			Atom %			Theor. für
		SE	Cu	Si, Ge	SE	Cu	Si, Ge	
Sc—Cu—Si	exp.	27,2	48,8	25,0	27,2	36,4	36,4	$Sc_6Cu_8Si_8$
					26,8	33,8	39,4	
Y—Cu—Si	exp.	44,2	38,2	22,3	27,2	36,4	36,4	$Y_6Cu_8Si_8$
					26,3	31,7	42,0	
Ho—Cu—Ge	exp.	46,5	24,6	—	27,2	36,4	36,4	$Ho_6Cu_8Ge_8$
					25,1	34,4	40,5	

Die zu $Gd_6Cu_8Ge_8$ isotypen Phasen in den Systemen:



Probenherstellung: Legierungen der in Tab. 1 angegebenen Zusammensetzung wurden aus den Elementen in einem Lichtbogenofen

² W. Rieger und E. Parthé, Mh. Chem. **100**, 444 (1969).

³ Z. Ban und M. Sikirica, Acta Cryst. **18**, 594 (1965).

⁴ K. F. J. Heinrich, „X-Ray Absorption Uncertainty“, in T. D. McKinlay, „The Electron Microprobe“, J. Wiley, N. Y., 1966.

Tabelle 2. Gitterparameter und Zellvolumen der ternären Silicide und Germanide

Substanz	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Sc_6Cu_8Si_8$	13,09	6,42	3,94	331,1
$Y_6Cu_8Si_8$	13,71	6,55	4,13	370,9
$Tb_6Cu_8Si_8$	13,71	6,54	4,14	371,2
$Dy_6Cu_8Si_8$	13,69	6,53	4,13	369,2
$Ho_6Cu_8Si_8$	13,63	6,52	4,11	365,2
$Er_6Cu_8Si_8$	13,60	6,51	4,10	363,0
$Tm_6Cu_8Si_8$	13,53	6,50	4,08	358,8
$Yb_6Cu_8Si_8$	13,49	6,49	4,07	356,3
$Lu_6Cu_8Si_8$	13,45	6,47	4,05	352,4
$Y_6Cu_8Ge_8$	13,92	6,65	4,19	387,9
$Sm_6Cu_8Ge_8$	14,12	6,68	4,26	401,8*
$Tb_6Cu_8Ge_8$	13,92	6,64	4,20	388,2*
$Ho_6Cu_8Ge_8$	13,84	6,62	4,17	382,1*
$Tm_6Cu_8Ge_8$	13,74	6,60	4,13	374,5*
$Yb_6Cu_8Ge_8$	13,71	6,59	4,13	373,1

* Siehe *W. Rieger*¹.

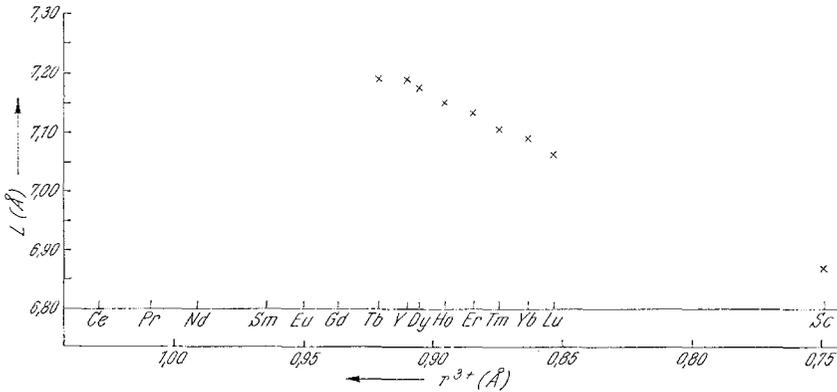


Abb. 1. Abhängigkeit des mittleren Gitterparameters der Komplexsilicide ($Gd_6Cu_8Ge_8$ -Typ) vom Ionenradius

unter Argon erschmolzen und anschließend in evakuierten Quarzröhrchen bei $1200^\circ C$ (70 Stdn.) bzw. bei $950^\circ C$ (250 Stdn.) gegläht. Die Proben hatten metallartigen Glanz und waren an der Luft stabil.

Sämtliche der in Tab. 2 angeführten Komplexsilicide und -germanide wurden röntgenographiert (Pulveraufnahmen), wobei in jedem Falle die Isotypie mit der $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Struktur erkannt wurde. Gitterparameter (bzw. Volumen der Elementarzelle) weisen den für die *SE*-Metall-

Tabelle 3. Intensitätsberechnung für $Tb_6Cu_8Si_8$ mit $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Struktur $CrK\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
(200)	27,9	—	0,1	—
(110)	37,6	—	0,4	—
(101)	83,7	83,5	19,9	m—
(310)	93,5	93,4	30,4	m+
(011)	107,4	108,2	13,4	s
(400)	111,7	111,4	6,7	ss
(020)	122,6	122,6	14,0	s
(211)	135,3	135,5	25,5	m
(301)	139,5	—	2,7	—
(220)	150,5	150,2	5,4	sss
(510)	205,1	204,7	28,7	m+
(121)	206,3	206,1	91,2	sst
(411)	219,0	219,0	99,4	ssst
(420)	234,2	—	0,5	—
(501)	251,2	251,5	3,8	m
(600)	251,2		18,5	
(321)	262,1	262,2	18,8	m
(130)	282,8	—	1,4	—
(002)	306,8	307,0	33,4	mst
(202)	334,7	—	0,0	—
(330)	338,6	338,9	34,9	mst
(112)	344,4	—	0,0	—
(031)	352,5	—	0,7	—
(611)	358,6	—	0,0	—
(710)	372,6	374,0	1,6	ss
(521)	373,7		4,6	
(620)	373,8	—	0,0	—
(231)	380,4	—	0,3	—
(312)	400,3	401,2	7,9	ss
(402)	418,5	418,3	2,0	ss
(701)	418,7		2,5	
(022)	429,4	428,7	4,7	ss
(800)	446,7	447,7	3,3	sss
(530)	450,2	451,2	4,6	sss
(222)	457,3	—	2,1	—
(431)	464,1	465,1	12,1	s
(040)	490,3	490,4	7,4	ss
(512)	511,9	512,2	15,8	m—
(240)	518,2	—	0,3	—
(422)	541,0	541,8	0,4	m
(721)	541,2		22,7	
(811)	554,0	—	0,4	—
(602)	558,1	559,2	12,7	s
(820)	569,2	569,6	11,8	s
(141)	573,9	574,8	11,8	s
(132)	589,6	—	1,1	—
(910)	595,9	—	0,0	—

Fortsetzung (Tabelle 3)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	I ber.	I beob.
(440)	601,9	—	0,6	—
(631)	603,7	604,0	5,4	ss
(730)	617,7	—	2,2	—
(341)	629,8	—	1,0	—
(901)	642,0	642,8	12,6	s
(332)	645,4	646,2	37,1	st
(712)	679,4	—	2,1	—
(622)	680,6	—	0,0	—
(103)	697,3	—	1,8	—
(1000)	697,9	—	0,0	—
(031)	721,0	—	1,4	—
(541)	741,4	—	0,0	—
(640)	741,5	—	2,7	—
(213)	748,9	750,0	3,8	sss
(303)	753,2	753,0	0,3	ss
(802)	753,5		6,0	
(532)	757,1	757,5	8,7	ss
(921)	764,6	765,0	3,5	sss
(150)	773,0	—	0,0	—
(042)	797,1	798,1	15,8	m+
(831)	799,1		11,3	
(1011)	805,2	805,1	14,3	m—
(123)	819,9	820,1	29,1	m+
(1020)	820,5		0,5	
(242)	825,0	—	0,6	—
(350)	828,8	—	0,3	—
(413)	832,6	833,3	36,8	mst
(930)	841,1	842,3	7,5	ss
(051)	842,7		5,0	
(503)	864,8	—	1,7	—
(251)	870,6	871,6	12,6	s
(1110)	875,0	875,1	13,4	st
(323)	875,7		9,5	
(822)	876,0		35,4	
(912)	902,8	—	0,1	—
(442)	908,7	908,6	2,3	m
(741)	908,9		21,0	
(1101)	921,2	922,2	12,6	s
(732)	924,5	924,0	8,4	ss
(840)	936,9	937,3	18,6	m—
(550)	940,5	941,5	20,4	m
(451)	954,4	954,3	100,0	ssst
(033)	966,1	—	0,7	—
(613)	972,2	—	0,0	—

verbindungen charakteristischen Gang (Lanthaniden-Kontraktion) auf. Aus Abb. 1 ist der praktisch lineare Abfall des mittleren Gitterparameters

$L = \sqrt[3]{abc}$ in Abhängigkeit vom Radius des dreiwertigen SE -Ions⁵ ersichtlich. Dieser Regelmäßigkeit schließt sich Scandium gut, Yttrium etwas weniger gut an. Allerdings liegt Yttrium zusammen mit Terbium bereits an der Stabilitätsgrenze dieses Strukturtyps. Naturgemäß sind die Volumina der Germanide größer als die der entsprechenden Silicide, die Scandium- und Yttrium-Verbindungen dementsprechend kleiner. Aus dem einheitlichen Verhalten kann man schließen, daß die Zusammensetzung der ternären Silicide und Germanide tatsächlich immer dieselbe ist.

Als Beweis für den Strukturvorschlag wird die Auswertung der Pulveraufnahmen von $Tb_6Cu_8Si_8$ mit Intensitätsberechnung in Tab. 3 wiedergegeben.

⁵ *E. Parthé*, „Crystal Chemistry of Rare Earth Silicides and Germanides“, Colloque Internat. sur les Dérivés Semi-Métalliques, CNRS, Paris, 1967.