

Die Kristallstruktur der Mangansilicide im Bereich von $\text{MnSi}_{\sim 1.7}$

Von

G. Zwillling und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Dezember 1970)

Crystal Structure of Manganese Silicides with $\text{MnSi}_{\sim 1.7}$ Stoichiometry

Single crystals of $\text{MnSi}_{\sim 1.7}$ have been grown using *Czochralski's* method. The Mn-defect silicid $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ could be identified by means of *Weissenberg* photographs.

$\text{MnSi}_{\sim 1.7}$ -Einkristalle wurden nach dem *Czochralski*-Verfahren gezüchtet. Mit Hilfe von *Weissenberg*-Aufnahmen konnte das Mn-Defektsilicid $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ identifiziert werden.

Nachstehend werden Ergebnisse weiterer Untersuchungen mitgeteilt, die sich mit dem Problem der Super-Superstrukturen im allgemeinen und den Mangansiliciden im Gebiet zwischen 62 und 70 At% Si im besonderen befassen. Unter Berücksichtigung einer Substitution von Mangan durch ein anderes Übergangsmetall *T* lassen sich die verschiedenen bisher aufgefundenen Kristallarten durch die Formel $(\text{Mn}, T)_n\text{Si}_{2n-m}$ darstellen, wobei *n* die Anzahl der Untereinheiten und *m* den Siliciumunterschuß gegenüber dem Disilicid angeben. Das den verschiedenen Überstrukturen gemeinsame Merkmal ist das metallische Teilgitter des TiSi_2 -Typs. Die Zusammensetzung (*n* und *m*) zeigt eine charakteristische Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration¹.

Wegen der Aufspaltung in mindestens vier verschiedene Kristallarten für $\text{MnSi}_{\sim 1.7}$, wovon bis jetzt Mn_4Si_7 ², $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ³ und $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ ⁴ auf Grund von Einkristallen strukturell erfaßt sind, konzentrierte sich das Augenmerk einerseits auf die Herstellung großer Einkristalle aus der

¹ W. B. Pearson, 3rd Internat. Conf. Solid Compounds of Transition Elements, Oslo, June 1969.

² O. G. Karpinskii und B. A. Evseev, J. Neorgan. Mater. **5**, 525 (1969).

³ O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, 1527 (1964).

⁴ G. Flicher, H. Völlenkle und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 2173 (1967).

Schmelze und andererseits auf die Frage, welche Zusammensetzung man dabei erhält. Das Zustandsdiagramm, das in diesem Gebiet von *Fujino* et al.⁵ bzw. von *Mayer* und *Wachtel*⁶ aufgestellt wurde, weist auch nach den erstgenannten Autoren eine wenig ausgeprägte Kongruenz der Phase $\text{MnSi}_{\sim 1.7}$ auf. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung soll danach nur knapp über der eutektischen Temperatur ($\text{MnSi} + \text{MnSi}_{\sim 1.7}$) liegen.

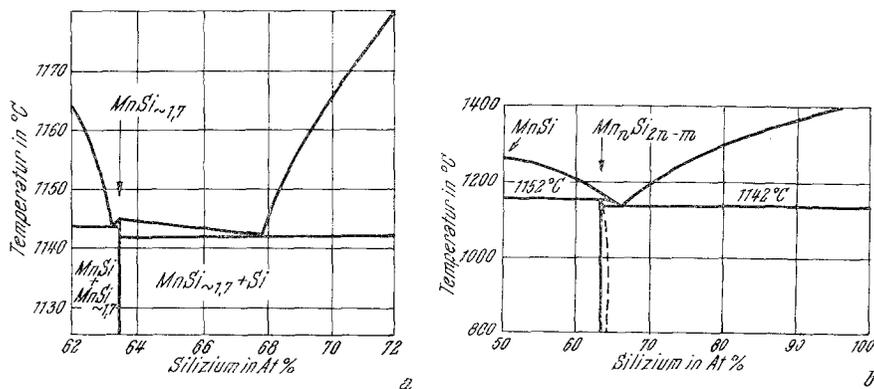


Abb. 1. Teildiagramm von Mangan—Silicium nach *Y. Fujino* et al.⁵ und *T. Mayer* und *E. Wachtel*⁶

Das Monosilicid MnSi weicht in der Zusammensetzung von 50 At% Si ab; es besteht entweder ein Mangandefekt oder eine teilweise Mn/Si-Substitution⁷. In der Literatur scheinen deshalb Mn_4Si_5 ⁷ oder Mn_3Si_5 ⁵ auf. Nach dem Verlauf der Gleichgewichtslinien wäre im übrigen eine Mischungslücke in der Schmelze nicht ausgeschlossen (Abb. 1). Der von *Fujino* et al. erhaltene Einkristall wurde tetragonal mit $a = 5.526$ und $c = 17.455$ Å indiziert⁵, was nach dem entwickelten Schema einer Formel Mn_4Si_7 und einem relativ hohen Si-Gehalt ($\text{MnSi}_{1.75}$) entspricht.

Nach *Morochovez* et al.⁸ soll dagegen $\text{MnSi}_{1.72}$ durch eine peritektische Reaktion ($\text{Schmelze} + \text{MnSi} = \text{MnSi}_{1.72}$) bei 1155° C gebildet werden. Einkristalle von $\text{MnSi}_{1.72}$ hoher Reinheit wurden auch von

⁵ *Y. Fujino, D. Shinoda, A. Asanabe* und *Y. Sasaki*, Japan. J. Appl. Phys. **3**, 431 (1964); Chem. Abstr. **61**, 10093c.

⁶ *T. Mayer* und *E. Wachtel*, Z. Metallkde. **61**, 853 (1970).

⁷ *K. O. Burger, A. Wittmann* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **93**, 9 (1962); siehe auch *N. N. Zoravlev* und *A. A. Stepanova*, Atomnaja Energija **13**, 183 (1962).

⁸ *M. A. Morochovez, E. I. Elagina* und *N. Ch. Abrikosov*, J. Neorgan. Mater. **2**, 650 (1966).

Ivanova et al.⁹ mittels der *Czochralski*-Methode erhalten, wobei Streifen senkrecht zur Achse [001] im Mikroskop beobachtet werden, die unabhängig von der Wachstums-(Zieh-)richtung sind.

Neue Proben wurden zunächst im Bereich zwischen 63.5 und 68.5 At% hergestellt und nach Aufschmelzen unter Argon oder im Vak. 24 Stdn.

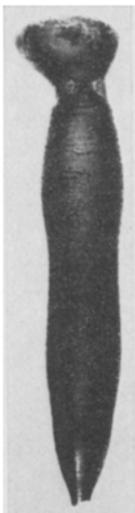


Abb. 2. $\text{MnSi}_{1.7}$ -Einkristall, etwa natürliche Größe

bei 1000° C homogenisiert. In diesen so behandelten Legierungen wurden auf Grund von *Weissenberg*-Aufnahmen zwei der bekannten Kristallarten, nämlich $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ und $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, mit den früher ermittelten Parametern wiedergefunden. Mit Hilfe einer Apparatur, die nach dem *Czochralski*-Ziehverfahren arbeitet¹⁰, konnten Einkristalle von 4 cm Länge aus der Schmelze gewonnen werden (Abb. 2). Obwohl das Ausgangsmaterial nur eine Reinheit von 99.5% aufwies, traten bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0.45 mm/Min. kaum „Mosaikblöcke“ auf. Pulveraufnahmen aus verschiedenen Bereichen solcher Einkristalle ließen sich durch die Kristallart $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ innerhalb der Fehlergrenzen identifizieren (Tab. 1).

Wie bereits früher erwähnt⁴, ist eine einwandfreie Festlegung der wahren Zelle im allgemeinen nur mit Hilfe von Einkristall-Aufnahmen möglich. Selbst bei der Zuordnung aus Einkristall-Diagrammen ist es notwendig, die Vermessung relativ zur jeweiligen Unterzelle vorzunehmen. Im vorliegenden Falle — die Umzeichnung einer *Weissenberg*-Aufnahme mit [010] als Drehachse ist aus Abb. 3 zu ersehen — war die Entscheidung zwischen $\text{Mn}_{26}\text{Si}_{45}$ und $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ zu fällen. Tab. 2 zeigt klar,

⁹ L. D. Ivanova, N. Ch. Abrikosov, E. I. Elagina und W. D. Chostikova, J. Neorgan. Mater. 5, 1933 (1969).

¹⁰ G. Zwilling, Dissert. Univ. Wien, 1970.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ (Pulver eines gezogenen Einkristalles $\text{MnSi}_{1.7}$) Cr— $\text{K}\alpha$ -Strahlung

$(h'k'l')$ Untierzelle	$(h k l)$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$I_{\text{beob.}}$
(10n)	(1027)	1117	1120	mst
(200)	(200)	1716	1728	m
(21n—m)	(2120)	2522	2527	mst
(21n)	(2127)	2832	2829	sst
(112n—m)	(1147)	2941	2948	m
(220)	(220)	3432	3436	mst
(22m)	(227)	3478	—	—
(112n)	(1154)	3608	3605	st
(30n)	(3027)	4549	4550	st
(312n—m)	(3140)	5800	—	—
(32n)	(3227)	6265	—	—
(103n)	(1081)	6749	—	—
(400)	(400)	6864	6865	ms
(312n)	(3154)	7040	7044	mst
(213n—m)	(2174)	7317	7326	m
(41n—m)	(4120)	7670	—	—
(41n)	(4127)	7981	7992	mst
(213n)	(2181)	8334	8330	mst
(420)	(420)	8581	8608	mst
(42m)	(427)	8627		

Tabelle 2. Auswertung einer *Weissenberg*-Aufnahme eines Einkristalles $\text{MnSi}_{1.7}$, [010]

MnSi_{2n-m}	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$n = 27$	$n = 26$	$ \Delta \sin^2 \theta \cdot 10^3$ $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ $\text{Mn}_{26}\text{Si}_{45}$	
		$m = 7$ $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$m = 7$ $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$		
202n	0.19965				
202n—2m	0.14362	0.14405	0.14218	0.43	1.44
200	0.07644				
303n	0.44843				
303n—2m	0.36218	0.3612	0.35758	0.94	4.60
30n	0.20301				
503n	0.75886				
503n—2m	0.67101	0.67007	0.66728	0.94	3.73
50n	0.51152				
602n	0.81871				
602n—2m	0.76050	0.76156	0.75926	1.06	1.24
600	0.69327				
		Mittelwert	$ \Delta \sin^2 \theta \cdot 10^3$	0.9	2.7

daß die wesentlich geringeren Schwankungen bei den charakteristischen Überstrukturlinien zugunsten einer Formel $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ sprechen. Die

Zusammensetzung des Einkristalles ist demnach relativ Si-reich. Für die tetragonale Elementarzelle ergeben sich die nachfolgenden Gitterparameter:

$$\begin{aligned} a &= 5.53 \text{ \AA}, \\ c &= 117.9 \text{ \AA}, \\ c' &= 4.37 \text{ \AA} \text{ und } c'/a = 0.791. \end{aligned}$$

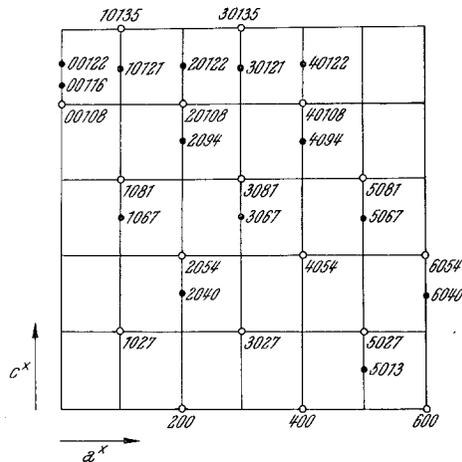


Abb. 3. Umzeichnung einer Weissenberg-Aufnahme eines Einkristalles $\text{MnSi}_{1.7}$, $[010]$, gemäß $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$

Bemerkenswert ist, daß zahlreiche Überstrukturreflexe ($h0l$) auf einem regulären Raster liegen, z. B. (2040) (3067) (4094) und (1067) (2094) (30121).

Die Atomanordnung* kann wieder nach ähnlichen Überlegungen gefunden werden, wie sie zur Aufklärung der Struktur von $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ usw. führten. Für einen Typ $\text{T}_n\text{Si}_{2n-m}$ mit ungeradem m und n gilt ein Auslöschungsgesetz: ($0kl$) nur mit $k + l = 2n$, was unmittelbar aus Abb. 3 ersichtlich ist. Die Raumgruppe ist $D_{2d}^8 - \text{P}4n2$. Die Existenz der Kristallart $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ wurde bereits früher mit Hilfe von Pulveraufnahmen wahrscheinlich gemacht¹¹.

Interessant ist die ausgeprägte Domänenbildung. So sind die intensitätsstarken Überstrukturlinien (21 20) und (11 47) merklich diffus. Ähnlich wie bei Ir_4Ge_5 ¹² kann man auf Schwankungen in Vielfachen von

* Darüber wird später berichtet werden.

¹¹ G. Flicher, Dissert. Univ. Wien, 1968.

¹² G. Flicher, H. Völlenkle und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 877 (1968).

n schließen. Diese Erscheinung läßt sich im übrigen bei mehreren Proben (auch heterogenen) feststellen und kann selbst durch langes Tempern (150 Stdn.) bei 900 oder 1000° C nicht aufgehoben werden. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang sind die oben erwähnten Streifen senkrecht zur [001]-Richtung⁸, die ebenfalls eine Domänenbildung nahelegen.