

Zur Struktur der Defekt-Mangansilicide

Kristallstruktur von $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$

Von

G. Zwillig und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. September 1972)

The Crystal Structure of the Defect Manganese Silicide, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$

The atomic parameters of $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ have been determined.

Die Kristallstruktur eines weiteren Defekt-Mangansilicids ($\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$) wird bestimmt.

Defekt-Mangansilicide der Formel $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ sind seit einiger Zeit Gegenstand ausführlicher strukturechemischer Untersuchungen¹ sowie von thermoelektrischen und Leitfähigkeitsmessungen². Die Varietäten der eigentümlichen Superstrukturen wurden kürzlich im Bereich von $\text{MnSi}_{1,70}$ — $\text{MnSi}_{1,75}$ auch durch Elektronenbeugung nachgewiesen³. Die verschiedenen Vielfachen n und m wurden dabei in jeweils ein und demselben Ansatz $\left(\frac{\text{Si}}{\text{Mn}} = 1,727; 1,730; 1,733 \text{ und } 1,741\right)$ aufgefunden und ließen auch nach sehr langer Glühbehandlung keinen Zusammenhang zwischen Konzentration einerseits und den Zahlen n und m andererseits erkennen. Diese Inhomogenitäten (Domänenbildung) traten in früheren röntgenographischen Untersuchungen, vor allem an Einkristallen, kaum in Erscheinung⁴.

$\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ -Einkristalle sind in der Zwischenzeit auch nach dem *Bridgman*-Verfahren hergestellt und magnetisch bzw. thermoelektrisch vermessen worden⁵. Es zeigte sich, daß derartige „Einkristalle“ $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ stets etwa 2 Gew% der Phase MnSi blättchenförmig einbauen, wodurch ein paramagnetisches Verhalten von $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ vorgetäuscht wird. Aus dieser Beobachtung wird auf eine peritektische Reaktion: $\text{liqu.} + \text{MnSi} = \text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ geschlossen, in Übereinstimmung mit den Befunden von *Mager* et al.⁶ bzw. *Morochovez* et al.⁷. Die durch MnSi erzeugte Streifung ist nach *Levinson*⁵ offenbar mit dem früher von russischen Autoren⁷ beschriebenen Streifensystem identisch und soll nach obiger Herstel-

lungsmethode immer auftreten, unabhängig von Konzentration und Wachstumsparameter. Eine Zuordnung der magnetisch vermessenen Kristall-(Einkristall-)Proben zu den entsprechenden Superstrukturen wurde jedoch nicht versucht. Dazu sei bemerkt, daß man gelegentlich in Proben mit 63 At% Si die Phase MnSi, bei solchen mit 63,7 At% Si freies Silicium bereits durch Pulveraufnahmen nachweisen kann⁸. Allerdings spielen dabei auch Herstellungs- und Glühbedingungen eine Rolle.

Nachstehend wird über die Kristallstruktur von Mn₂₇Si₄₇ berichtet. Das Bauprinzip wurde kürzlich gemeinsam mit analogen „chimney-ladder“-Strukturen von Pearson⁹ diskutiert. Dieser Autor ist der Ansicht, daß für die Unterzelle der Metallatome (Mangan), welche die Anordnung eines weißen Zinnrasters bilden, die Elektronenkonzentration je Metallatom und nicht je Atom schlechtweg (wie bei den üblichen Elektronenverbindungen) maßgebend ist.

Wesentliche Daten über diese Kristallart Mn₂₇Si₄₇ haben wir in einer bereits erschienenen Arbeit⁴ mitgeteilt. Vor allem die Entscheidung, ob eine 26fache oder 27fache *c*-Achse der Unterzelle vorliegt, konnte zugunsten der letzteren Möglichkeit aus der Lage der Überstrukturreflexe von Weissenberg-Aufnahmen entschieden werden. In diesem Zusammenhang ist auch der Vergleich des Zahlenmaterials (Tab. 1) zwischen der neu charakterisierten Kristallart und den bereits aufgeklärten Nachbarphasen Mn₁₁Si₁₉¹⁰ und Mn₁₅Si₂₆^{11, 12} von Interesse. Aus dem Verhältnis der sin²θ-Werte der Überstrukturreflexe einerseits und benachbarter Unterstrukturreflexe andererseits läßt sich eine eindeutige Entscheidung herbeiführen. Innerhalb der Fehlergrenze kommt nur Mn₂₇Si₄₇ in Frage. Dagegen ist wieder diesen Defekt-Mangansiliciden gemeinsam, daß die Überstrukturreflexe einen von *n* und *m* abhängigen Raster bilden, der die zusätzliche Periodizität der Mn—Si-Abstände in Richtung der *c*-Achse ausdrückt.

Die Ermittlung der Atomparameter erfolgte in der Raumgruppe D_{2d}⁸—P4n2 unter Heranziehung des in den Nachbarphasen bestehenden Bauprinzips. Das heißt, daß die *z*-Parameter der Si-Atome etwa die

Werte einer Folge $\frac{2i-1}{4(2n-m)}$ mit *i* = 1 bis 2 (2*n*—*m*) durchlaufen.

Die Verbindungslinie Si—Si bei gleichem *z* dreht sich entlang der langen *c*-Achse zwischen den beiden möglichen Grenzfällen in der aufgefüllten TiSi₂-Struktur. Zur Verfeinerung der Atomparameter wurden Fourier- und Differenz-Fouriersynthesen (*Oyz*-Projektion) gerechnet, wobei sich ergab, daß die Lagen der Manganatome etwas aus den Idealpositionen der Unterzellenanordnung verschoben sind. Mit den in Tab. 2 angeführten Atomparametern erhält man einen *R*-Wert von 0,093, wenn die

Tabelle 1. $\sin^2 \theta$ -Werte von $\text{Mn}_2\text{Si}_{19}$ und korrespondierende Reflexe für $\text{Mn}_{11}\text{Si}_9$ und $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{16}$; Drehachse [010]

$\sin^2 \theta$, gemessen	$\frac{\sin^2 \theta_l}{\sin^2 \theta_k}$	$\text{Mn}_{11}\text{Si}_9$ (<i>hkl</i>)	$\frac{l_k^2}{l_k^2}$	$\text{Mn}_{15}\text{Si}_{16}$ (<i>hkl</i>)	$\frac{l_k^2}{l_k^2}$	$\text{Mn}_2\text{Si}_{19}$ (<i>hkl</i>)	$\frac{l_l^2}{l_l^2}$
Äquator							
0,6302	1,2778	(0050)	1,2913	(0068)	1,2844	(00122)	1,2761
0,4932		(0044)		(0060)		(00108)	
0,3728	1,3843	(0038)	1,4102	(0052)	1,3967	(0094)	1,3806
0,2693		(0032)		(0044)		(0080)	
1. Schichtlinie							
0,7881	1,2468	(0155)	1,2599	(0175)	1,2531	(01135)	1,2448
0,6321		(0149)		(0167)		(01121)	
0,2828	1,4662	(0133)	1,4938	(0145)	1,4792	(0181)	1,4616
0,1934		(0127)		(0137)		(0167)	

Tabelle 2. Atomparameter von $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$

Atome	Punktlage	x	y	z
Mn (1)	2 (a)	0,0000	0,0000	0,0000
Mn (2)	2 (c)	0,0000	0,5000	0,2500
Mn (3)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,0371
Mn (4)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,0741
Mn (5)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,1107
Mn (6)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,1485
Mn (7)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,1849
Mn (8)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,2230
Mn (9)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,2588
Mn (10)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,2964
Mn (11)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,3325
Mn (12)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,3709
Mn (13)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,4065
Mn (14)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,4452
Mn (15)	4 (e)	0,0000	0,0000	0,4811
Mn (16)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,0285
Mn (17)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,0649
Mn (18)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,1021
Mn (19)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,1384
Mn (20)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,1763
Mn (21)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,2129
Mn (22)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,5087
Mn (23)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,5460
Mn (24)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,5842
Mn (25)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,6200
Mn (26)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,6577
Mn (27)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,6934
Mn (28)	4 (h)	0,0000	0,5000	0,7325
Si (1)	4 (g)	0,3356	0,8336	0,2500
Si (2)	8 (i)	0,2289	0,3511	0,0063
Si (3)	8 (i)	0,1528	0,8094	0,0167
Si (4)	8 (i)	0,3172	0,1611	0,0274
Si (5)	8 (i)	0,3356	0,6644	0,0374
Si (6)	8 (i)	0,1483	0,3161	0,0477
Si (7)	8 (i)	0,1905	0,8400	0,0579
Si (8)	8 (i)	0,3461	0,2483	0,0689
Si (9)	8 (i)	0,2300	0,6506	0,0801
Si (10)	8 (i)	0,1461	0,1894	0,0911
Si (11)	8 (i)	0,3239	0,8400	0,1011
Si (12)	8 (i)	0,3283	0,3355	0,1117
Si (13)	8 (i)	0,1483	0,6939	0,1214
Si (14)	8 (i)	0,1950	0,1555	0,1322
Si (15)	8 (i)	0,3467	0,7211	0,1438
Si (16)	8 (i)	0,2106	0,3450	0,1551
Si (17)	8 (i)	0,1572	0,8139	0,1658
Si (18)	8 (i)	0,3217	0,1644	0,1761
Si (19)	8 (i)	0,3261	0,6639	0,1861
Si (20)	8 (i)	0,1506	0,3078	0,1958

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Atome	Punktlage	x	y	z
Si (21)	8 (i)	0,2194	0,8450	0,2068
Si (22)	8 (i)	0,3389	0,2756	0,2181
Si (23)	8 (i)	0,2172	0,6439	0,2294
Si (24)	8 (i)	0,1550	0,1961	0,2400

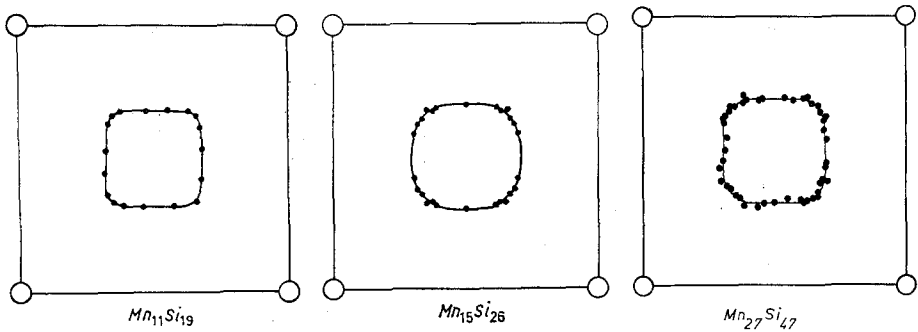
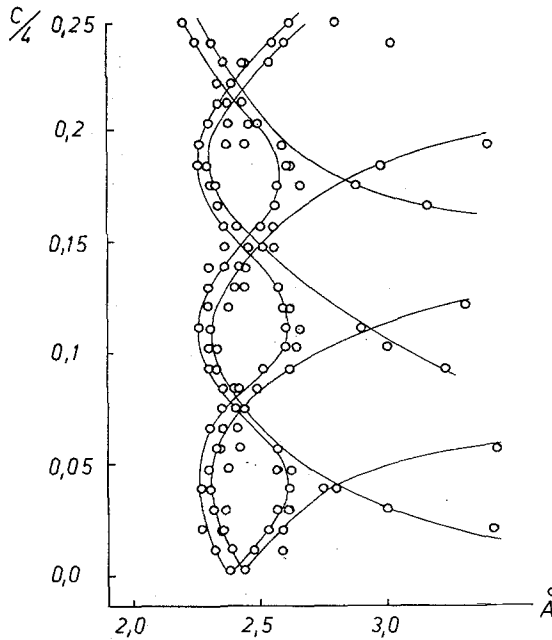
Abb. 1. Projektion [001] der Si-Atome auf einen Quadranten ($a/2, a/2$)Abb. 2. Mn—Si-Abstände in $Mn_{27}Si_{47}$ entlang der c -Achse ($\frac{1}{4}$ der Länge)

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden
(Weissenberg-Aufnahme von $Mn_{27}Si_{47}$ um $[010]$)

(hkl)	F_0	F_c	(hkl)	F_0	F_c	(hkl)	F_0	F_c
(0026)	—	11	(1017)	—	12	(10121)	583	487
(0028)	—	12	(1019)	—	16	(10135)	553	503
(0030)	—	0	(1021)	—	4	(10149)	163	161
(0032)	—	30	(1023)	—	1	(200)	1016	1046
(0034)	—	2	(1025)	—	6	(2014)	106	96
(0036)	—	43	(1027)	810	918	(2040)	243	270
(0038)	—	15	(1029)	—	12	(2054)	175	193
(0040)	—	5	(1031)	—	33	(2080)	147	167
(0042)	—	22	(1033)	—	3	(2094)	887	867
(0044)	—	9	(1035)	—	27	(20108)	972	908
(0046)	—	27	(1037)	—	7	(20122)	254	224
(0048)	—	29	(1039)	—	22	(20134)	159	159
(0050)	—	69	(1041)	—	79	(3013)	179	199
(0052)	—	12	(1043)	—	16	(3027)	1877	2121
(0054)	—	10	(1045)	—	36	(3041)	111	90
(0056)	—	34	(1047)	—	8	(3053)	162	195
(0058)	—	48	(1049)	—	46	(3067)	520	582
(0060)	—	1	(1051)	—	28	(3075)	232	85
(0062)	—	10	(1053)	—	66	(3081)	1186	1187
(0064)	—	21	(1055)	—	43	(3095)	184	153
(0066)	—	81	(1057)	—	23	(30113)	110	109
(0068)	—	12	(1059)	—	34	(30121)	428	408
(0070)	—	41	(1061)	—	28	(30135)	758	648
(0072)	—	7	(1063)	—	34	(400)	1108	1122
(0074)	—	16	(1065)	—	51	(4014)	171	159
(0076)	—	47	(1067)	555	617	(4040)	466	509
(0078)	—	4	(1069)	—	25	(4054)	394	381
(0080)	241	285	(1071)	—	14	(4080)	112	103
(0082)	—	44	(1073)	—	44	(4094)	439	422
(0084)	—	6	(1075)	—	15	(40108)	679	687
(0086)	156	159	(1077)	—	30	(40122)	170	195
(0088)	—	37	(1079)	—	19	(5013)	328	364
(0090)	—	16	(1081)	831	863	(5027)	521	536
(0092)	—	59	(1083)	—	10	(5041)	200	235
(0094)	982	958	(1085)	—	55	(5053)	217	186
(0096)	—	24	(1087)	—	20	(5067)	212	235
(0098)	—	14	(1089)	—	34	(5081)	330	328
(00100)	—	20	(1091)	—	4	(600)	1657	1595
(00102)	137	136	(1093)	—	36	(6014)	268	261
(00104)	—	2	(1095)	159	180	(6026)	144	141
(00106)	—	64	(1097)	—	32	(6040)	242	258
(00108)	1580	1413	(1099)	—	27	(6054)	222	216
(00110)	—	56	(10101)	—	26	(7013)	172	215
(00122)	268	236	(10103)	—	32	(0127)	689	918
(1013)	124	117	(10105)	—	54	(0167)	601	617
(1015)	—	11	(10107)	—	49	(0181)	814	863

Tabelle 3 (Fortsetzung)

(hkl)	F_0	F_c	(hkl)	F_0	F_c	(hkl)	F_0	F_c
(0195)	211	180	(21114)	475	448	(41100)	170	157
(01121)	538	487	(21121)	157	33	(41107)	159	139
(01135)	551	503	(21128)	248	195	(41114)	273	277
(01149)	191	161	(21135)	742	619	(41121)	265	116
(1133)	141	141	(317)	304	360	(517)	376	389
(1147)	1166	1275	(3133)	103	104	(5114)	172	164
(1154)	1817	2010	(3140)	441	463	(5133)	120	112
(1161)	155	155	(3147)	180	149	(5147)	489	519
(1168)	210	225	(3154)	861	1011	(5154)	1219	1246
(11127)	198	224	(3168)	200	169	(5161)	244	218
(11141)	466	578	(3187)	302	316	(5168)	108	109
(11148)	148	98	(31101)	202	170	(5173)	113	113
(2113)	137	120	(31134)	129	121	(5180)	148	116
(2120)	985	859	(416)	166	134	(5187)	306	348
(2127)	1566	1724	(4113)	214	203	(51101)	214	204
(2134)	183	167	(4120)	510	551	(616)	165	168
(2141)	155	128	(4127)	973	960	(6113)	215	183
(2167)	192	170	(4134)	323	285	(6120)	146	113
(2174)	641	666	(4141)	108	108	(6127)	521	550
(2181)	940	931	(4160)	149	133	(6134)	232	255
(2188)	101	101	(4167)	155	156	(6160)	243	237
(2195)	170	138	(4174)	519	515	(6167)	171	175
(21100)	166	148	(4181)	842	904	(6174)	126	33
(21107)	108	109	(4195)	146	147			

beobachteten Reflexe allein in Betracht gezogen werden. Wegen der großen Zahl von nicht beobachteten bzw. nicht beobachtbaren Reflexen ist der R -Wert für alle möglichen Reflexe wesentlich höher und nicht repräsentativ. Für die Berechnung wurden die Atomformfaktoren von Mangan und Silicium der International Tables¹³ sowie isotrope Temperaturkoeffizienten ($B_{Mn} = 2,75$, $B_{Si} = 3,25$) zugrunde gelegt. Tab. 3 gibt eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Strukturamplituden, wobei die nicht beobachteten Reflexe $(00l)$ und $(10l)$ nur bis zu einem θ -Wert von etwa 45° mit aufgenommen wurden*. Die Verschiebung der Mn-Atome bis zu etwa $0,1 \text{ \AA}$ aus den idealen Positionen ist zwar viel geringer als bei anderen Vertretern der „chimney-ladder“-Strukturen, wie z. B. Ir_4Ge_5 , aber doch merklich im Hinblick auf den kleineren Defekt m gegenüber obigem Germanid. Man kann annehmen, daß solche geringe Verschiebungen auch bei den früher untersuchten Nachbarphasen $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$ usw. bestehen. Die Projektion in $[001]$ der Si-Atomlagen auf einen Quadranten der Zelle zeigt Abb. 1. Obwohl auch kurze Si—Si-Abstände (z. B. $2,39 \text{ \AA}$) zwischen den ein-

* Eine vollständige Liste kann von den Autoren verlangt werden.

zelenen Lagen benachbarter Quadranten auftreten, läßt sich die Anordnung der Si-Atome entlang einer Mantelfläche eines Zylinders beschreiben. Die aufeinanderfolgenden Si—Si-Abstände in einem Zylinder (siehe Abb. 1) liegen zwischen 2,64 und 2,93 Å, im Mittel bei 2,78 Å, und sind vergleichbar mit dem Si—Si-Abstand in NiSi₂ mit 2,70 Å. Die Drehung der benachbarten Si-Atome entlang der Mantelfläche des Zylinders liegt zwischen 120 und 180°, d. h. der einsinnige Schraubencharakter ist nur im Mittel vorhanden. Der überperiodische Wechsel drückt sich noch deutlicher in den Mn—Si-Abständen entlang der *c*-Achse aus, wie Abb. 2 klar erkennen läßt. Diese Anordnung spiegelt sich in dem Raster der Überstrukturreflexe im reziproken Gitter und in deren relativ geringen Zahl wieder.

Wie bei Mn₁₅Si₂₆⁹ findet man das gleiche Vielfache ($n = 27$) bei Mn₂₇Si₄₇ durch Neutronenbeugung; analog ist auch die komplexe magnetische Struktur, die ebensowenig aufgeklärt ist¹⁴ wie die speziellen Kristallisationsbedingungen, welche zu den merkwürdigen Superstrukturen führen.

Literatur

¹ H. Nowotny, in: The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids (LeRoy Eyring und M. O'Keefe, Hrsg.), Amsterdam-London: North-Holland Publ. 1970.

² E. N. Nikitin, V. I. Tarasov, A. A. Andreev und L. N. Shumilova, Sov. Phys. Solid State **11**, 2757 (1970).

³ R. De Ridder und S. Amelinckx, Mat. Res. Bull. **6**, 1223 (1971).

⁴ G. Zwilling und H. Nowotny, Mh. Chem. **102**, 672 (1971).

⁵ L. M. Levinson, GE Report No 72, CRD 111 (1972).

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

⁷ M. A. Morochovetz, E. I. Elagina und N. Ch. Abrikosov, J. Neorgan. Mater. **2**, 650 (1966).

⁸ G. Fliher, Dissertation, Univ. Wien, 1968.

⁹ W. B. Pearson, Acta Cryst. **B 26**, 1044 (1970).

¹⁰ O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, 1527 (1964).

¹¹ G. Fliher, H. Völlenkle und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 2173 (1967).

¹² H. W. Knott, M. H. Mueller und L. Heaton, Acta Cryst. **23**, 549 (1967).

¹³ International Tables for X-Ray Crystallography. Birmingham, England: The Kynoch Press. 1952.

¹⁴ H. Nowotny, H. Boller und G. Zwilling, NBS Solid State Chemistry, Proc. of 5th Materials Research Symp., NBS, Special Publ. 364.