

## Die Modifizierung von $Mn_nSi_{2n-m}$ -Phasen

Von

Gunter Zwilling und Hans Nowotny

Institut für physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 12. März 1976)

### *Modifying of $Mn_nSi_{2n-m}$ Phases*

Substitution of silicon by arsenic, germanium and aluminium within  $Mn_nSi_{2n-m}$  chimney and ladder phases reveals the formation of  $Si_{11}(Si_{0,99}Al_{0,01})_{19}$  and of  $Si_{17}(Si_{0,99}Al_{0,01})_{29}$ . The composition of the latter phase does obviously not occur as a binary manganese-silicide in contrast to  $Mn_{11}Si_{19}$ . Arsenic was found to be inert with respect to substitution and consequently to modification of multiples of the subcell.

In den chimney and ladder-Phasen  $Mn_nSi_{2n-m}$  wurde bereits früher der Einfluß der Substitution von Mangan durch Chrom, Eisen und Kobalt untersucht<sup>1</sup>. Dabei ergab sich, daß bereits durch relativ geringen Austausch die Zahl  $n$  der Unterzellen zu variieren beginnt. Der Mn/Fe-Austausch, der bis etwa 30% in den chimney and ladder-Phasen möglich ist, wurde kürzlich auf dem Schnitt:  $MnSi_{1,72}$ — $FeSi_2$  auch durch thermische Analyse und Gefügebeobachtungen von *Abrikosow* et al.<sup>2</sup> überprüft, nach welchen Autoren das Pseudo-Mischphasengebiet  $(Mn,Fe)_nSi_{2n-m}$  bis etwa 25 Gew.% reicht. Das thermoelektrische Verhalten von Einkristallen derartiger Silicide (bis 4% Fe) ist ebenfalls erst vor kurzem von *Abrikosow* et al. untersucht worden<sup>3</sup>.

Es wurde nunmehr versucht, Silicium durch Aluminium, Germanium und Arsen als Nachbarelemente zu substituieren. Die Löslichkeit der Mangan-Aluminide, -Germanide und -Arsenide in  $M_nSi_{2n-m}$  hat sich im Gegensatz zu dem Austausch Mangan/Übergangsmetall als gering herausgestellt.

Diese Dreistoffe sind nur teilweise beschrieben; so wird von *Kuz'ma* et al.<sup>4</sup> im System Mn—Al—Si ein kleines Existenzfeld (etwa 1—2% Al) für das Mangandefektsilicid  $Mn_{11}Si_{19}$  angenommen.

Im Falle der Germanide und Arsenide fehlen offensichtlich Manganärmere Phasen, allerdings sollte man eine genügende Substitution Si/Ge erwarten.

### Experimenteller Teil

In einem jeweils genügend ausgedehnten Gebiet um die Phase  $Mn_nSi_{2n-m}$  herum wurden Proben aus den pulverförmigen Komponenten angesetzt und niedergeschmolzen. Der Gehalt an Austauschelement in der chimney and ladder-Phase wurde durch Mikrosondenmessung ermittelt, die Zahl der Multiplen  $n$  durch Einkristallaufnahmen um die  $a$ -Achse errechnet.

### Ergebnisse

Im Falle der Arsen-haltigen Legierungen war kein Si/As-Austausch nachweisbar, auch traten hier keine neuen binären Mn-Silicide neben den schon bekannten ( $Mn_{11}Si_{19}$ ,  $Mn_{15}Si_{26}$  usw.) auf. Die dabei entstehenden Manganarsenide wurden nicht näher untersucht. Es sei noch bemerkt, daß die Herstellungsbedingungen der As-haltigen Mn—Si-Legierungen nicht optimal war.

Tabelle 1. *Bestimmung der Überstruktur ternärer Mn-Silicide  $Mn_n(Si, X)_{2n-m}$*

Mn—Si—Al (Si <sub>0,99</sub> Al <sub>0,01</sub> )	$\sin^2 \theta$ , gemessen	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_k}$ , gemessen	$Mn_{11}(Si, Al)_{19}$ ( <i>hkl</i> )	$\frac{l_i^2}{l_k^2}$ , berechnet
	Äquator			
	0,6304	1,2915	0050	1,2913
	0,4881		0044	
	0,3671	1,4108	0038	1,4102
	0,2602		0032	
	1. Schichtlinie			
	0,7839	1,2600	0155	1,2599
	0,6221		0149	
	0,2814	1,4933	0133	1,4938
	0,1885		0127	
Mn—Si—Ge (Si <sub>0,99</sub> Ge <sub>0,01</sub> )			$Mn_{17}(Si, Ge)_{29}$	
	Äquator			
	0,6472	1,3154	0078	1,3157
	0,4920		0068	
	0,3662	1,4407	0060	1,4400
	0,2542		0050	
	1. Schichtlinie			
	0,7972	1,2833	0185	1,2844
	0,6212		0175	
	0,2865	1,5474	0151	1,5472
	0,1852		0141	

Aluminium tauscht dagegen mit Silicium in  $Mn_{11}Si_{19}$  aus; dies bestätigt im wesentlichen einen früheren Befund<sup>4</sup>. Proben, die bis zu einem Si/Al-Austausch von etwa 20% angesetzt waren, zeigen in zunehmendem Maße Heterogenität, obwohl das Mangansilicid  $Mn_nSi_{2n-m}$  stark vorherrscht. Röntgenographisch sind selbst bei 20% Al nur schwache Linien anderer Phasen zu erkennen. Nach den Mikrosonden-

Tabelle 2. *Indizierung des Pulverdiagrammes von  $Mn_{17}(Si_{0,99}Ge_{0,01})_{29}$ , Cr-K $\alpha$ -Str.*

$(hkl)$ Unterzelle	$(hkl)$	$10^4 \sin^2 \theta$ , beob.	$10^4 \sin^2 \theta$ , ber.	<i>I</i>
10n	1017	1123	1122	mst
200	200	1730	1726	m
21n—m	2112	2502	2502	mst <sup>-</sup>
21n	1117	2851	2849	sst
112n—m	1129	2872	2874	m <sup>+</sup>
220	220	3458	3453	mst
112n	1134	3629	3627	st
30n	3017	4577	4577	st
103n	1051	6650	6649	ms
400	400	6907	6907	ms
312n	3134	7083	7080	mst <sup>-</sup>
213n—m	2146	7223	7217	m <sup>+</sup>
41n—m	4112	7685	7683	m
41n	4117	8028	8030	st
213n	2151	8375	8377	st
420	420	8633	8635	st
42m	425	8692	8694	msd

(d = diffus)

$$a = 5,513 \text{ \AA}; \quad c = 4,358 \text{ \AA} \\ c' = 74,086 \text{ \AA}$$

$$V_{\text{Unterzelle}} = 132,45 \text{ \AA}^3$$

messungen wird in  $Mn_{11}Si_{19}$  etwa 1% Al gefunden, doch ändert sich auf Grund der Auswertung solcher Al-haltiger Mn—Si-Einkristalle die Zahl der Unterzellen nicht. Es liegt demnach  $Mn_{11}(Si_{0,99}Al_{0,01})_{19}$  vor,

mit einem Verhältnis  $\frac{2n-m}{n}$ , das wenig von 1,727 abweicht. Charak-

teristische Meßwerte und Indizierung sind aus Tab. 1 ersichtlich. Eine Mn—Al-Substitution ist auszuschließen, weil im Dreistoff die Aluminid-Silicide mit  $CrSi_2$ - und  $TiSi_2$ -Typ auftreten<sup>4</sup>, in welchen die ausgeprägte Austauschbarkeit von Si und Al zum Vorschein kommt.  $Mn_{11}(Si_{0,99}Al_{0,01})_{19}$  wäre, ähnlich wie  $(Mn_{0,95}Fe_{0,05})_{11}Si_{19}$ , eine echte Mischphase<sup>1</sup>.

Ein erheblicher Ersatz von Si durch Ge konnte merkwürdigerweise im Mangansilicid nicht beobachtet werden; stark verschiedene Herstellungsbedingungen wurden allerdings nicht angewendet. So konnte im homogenen Bereich der Mangansilicid-Kristalle wieder nur etwa 1 At% Ge, bez. auf Silicium, durch Mikrosondenmessung nachgewiesen werden. Einkristallaufnahmen führten hier jedoch eindeutig zur Annahme einer Variation der Zahl von Unterzellen, wie durch Tab. 1 und 2 bewiesen wird. Das Mn-Silicid  $Mn_{17}(Si_{0,99}Ge_{0,01})_{29}$  entspricht keinem bisher beobachteten, binären chimney and ladder-Typ, doch wurde gleiches  $n$  und  $m$  bei einer viel größeren Mn/Fe-Substitution aufgefunden<sup>1</sup>. Das Zellvolumen von  $Mn_{17}(Si_{0,99}Ge_{0,01})_{29}$  ist gegenüber  $(Mn_{0,85}Fe_{0,15})_{17}Si_{29}$  mit etwa 1% auch eindeutig größer. Ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Verhältnis  $\frac{2n-m}{n}$  und der partiellen Valenzelektronen-

konzentration ist in Anbetracht der geringen substituierten Menge nicht gegeben. Andererseits ist für die Steuerung der Paar-Auffüllung entlang der  $c$ -Achse im Sinne von Parthé<sup>5</sup> ein Ge-Atom auf etwa 100 Si-Atome nicht ganz so wenig. Sicher ist jedenfalls, daß die chimney and ladder-Germanide etwa gleiches Verhalten zeigen wie die Silicide, so daß man den neuen  $TiSi_2$ -Abkömmling eher als metastabiles Mangansilicid ansehen kann.

Wir benützen die Gelegenheit, die Legende von Abb. 2 einer vorangegangenen Arbeit [G. Zwilling, H. Nowotny, Mh. Chem. **105**, 666 (1974)] richtig zu stellen. Von oben nach unten lauten die Literaturzitate: 6, 14, 10, 15, 16.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für die Unterstützung gedankt.

### Literatur

- <sup>1</sup> G. Flieler, H. Völlenknecht und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 2408 (1968).
- <sup>2</sup> N. Ch. Abrikosow, L. D. Ivanova und L. I. Petrova, Neorg. Mater. **10**, 2226 (1974).
- <sup>3</sup> N. Ch. Abrikosow und L. D. Ivanova, Neorg. Mater. **10**, 1016 (1974).
- <sup>4</sup> J. B. Kuz'ma und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1266 (1964).
- <sup>5</sup> E. Parthé, in: B. C. Giessen, Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases. New York-London: Plenum Press. 1969.

Korrespondenz und Sonderdrucke:  
 Prof. Dr. H. Nowotny  
 Institut für physikalische Chemie  
 Universität Wien  
 Währinger Straße 42  
 A-1090 Wien  
 Österreich