

Ein Aufbaumodell für „Chimney-Ladder“-Strukturen

Juri N. Grin

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Lwow, 290601 Lwow, UdSSR

(Eingegangen 29. August 1985. Angenommen 11. November 1985)

A Constitution Model of "Chimney-Ladder" Structures

On the basis of a concept of inhomogeneous linear structure series a model for the "Chimney-Ladder" *Nowotny* phases is proposed. All the phases can be explained as members of a structural series of general formula $T_{p+2q+3r}B_{2p+2q+4r}$, T -transition metal of 5–7 groups, B -Al, Ga, Si, Ge, Sn. The real and possible hypothetical members of this series are described by the symmetry of 21 monoclinic, orthorhombic and tetragonal space groups. The structure types for Tc_4Si_7 and Mo_9Ge_{16} have been proposed.

(*Keywords: Series of inhomogeneous linear structures; "Chimney-Ladder" structures; Technetium silicide; Molybdenum germanide*)

Einleitung

Eine neue Klasse von intermetallischen Verbindungen der Übergangsmetalle (5–7 Nebengruppen) mit Halbmetallen der 3–4 Hauptgruppen wurde durch Arbeiten von *Nowotny* et al. charakterisiert^{1–4}. Vollständige Strukturbestimmungen wurden durchgeführt für: Ir_3Ga_5 , $Rh_{10}Ga_{17}^5$, $Ru_2Sn_3^6$, $Ir_4Ge_5^{7–8}$, $Mn_{11}Si_{19}^9$, $Cr_{11}Ge_{19}$, $Mo_{13}Ge_{23}$, $V_{17}Ge_{31}^{10}$, $Rh_{17}Ge_{22}^{11}$, $Mn_{15}Si_{26}^{12,13}$, $Mn_{27}Si_{47}^{14}$; für eine Anzahl analoger Phasen wurden die Gitterparameter ermittelt. Allen Strukturen dieser Verbindungen liegt ein klares strukturchemisches Bauprinzip zugrunde¹⁵: das Übergangsmetallgitter ist immer identisch mit dem Titanteilgitter von $TiSi_2$ während das B -Metallgitter durch geordnete Defekte im Si -Teilgitter entsteht. *Boller* hat ein Modell der „Chimney-Ladder“-Strukturen (Bezeichnung nach *Pearson*¹⁶) entwickelt, welches „Helixmodell“ genannt wird¹⁷. Mit Hilfe dieses Modells lassen sich einige für diese Strukturen mögliche Raumgruppen, die Atompositionen in dieser Gruppe und die nicht-Raumgruppen bedingten Auslöschungen gut beschreiben.

Die Analyse der kristallographischen Charakteristiken von „Chimney-Ladder“-Phasen zeigt, daß sie dem Konzept der Serien von inhomogenen linearen Strukturen^{18,19} entsprechen. Alle diese Strukturen haben zwei gleich große Gitterparameter und unterscheiden sich im dritten Parameter. Die Zusammensetzung liegt zwischen TB und TB₂. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die „Chimney-Ladder“-Strukturen als Glieder einer Serie der inhomogenen linearen Strukturen betrachtet werden können.

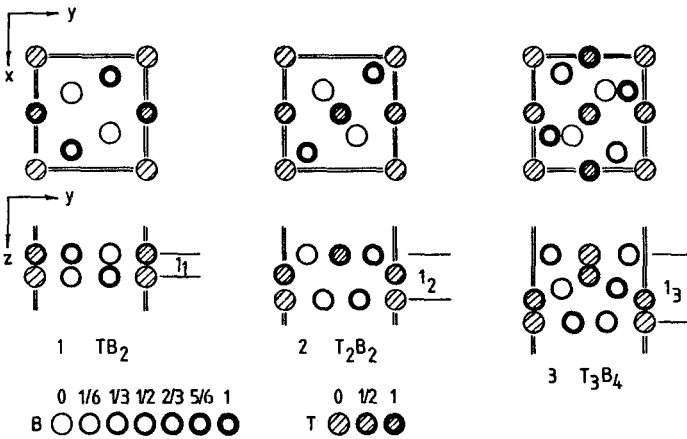


Abb. 1. Ausgangsfragmente zur Beschreibung der „Chimney-Ladder“-Phasen

Ergebnisse und Diskussion

Ausgangsfragmente zur Beschreibung der Strukturen

Zur Beschreibung der Strukturen einer Serie sollen nur solche Fragmente gewählt werden, die entweder die zusätzlichen Symmetrieelemente enthalten oder die Lage der nachfolgenden Details bestimmen. Dabei sollen verschiedene Fragmente wenigstens je eine Kontaktfläche haben, die gleichfalls durch Atome besetzt ist¹⁸. Für die vollständige Beschreibung bisher bekannter „Chimney-Ladder“-Strukturen genügen drei Fragmenttypen (Abb. 1). Die Fragmente 1 stammen aus dem Strukturtyp TiSi₂ (Abb. 2) und enthalten die Gleitspiegelebenen a, oder b, die senkrecht zur Stapelrichtung liegen. Die Fragmente vom Typ 2 besitzen Symmetriekomplex $\bar{4}$, wobei die Hauptsache parallel der Stapelungsrichtung liegt. Fragment 3 enthält die zur Stapelungsrichtung normalen zweizähligen Achsen. Wenn jeweils zwei, vier usw. gleicher Fragmente aufeinandergestapelt wird, so entstehen in der Mitte des

erhaltenen Blocks die zweizähligen Achsen, die der Basisdiagonale entlang laufen. Entlang der Stapelungsrichtung laufen in allen Fragmenten die Achsen 2.

Zahlensymbole

Für die kompakte Beschreibung des Aufbaus von „Chimney-Ladder“-Phasen und der Bestimmung ihrer Symmetrie verwenden wir die modifizierten *Zhdanov*-Symbole. Sie unterscheiden sich von den klassischen *Zhdanov*-Symbolen durch Anwesenheit der Unterzeilenindices. Die

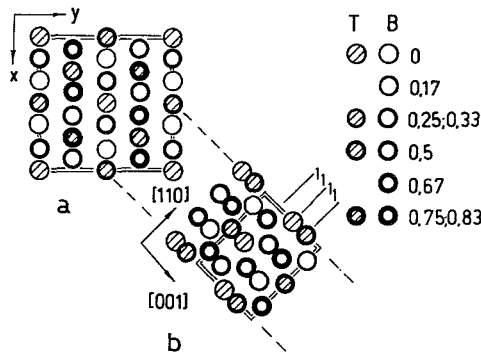


Abb. 2. Die Struktur vom TiSi₂-Typ a mit den Fragmenten vom Typ 1 b

Ziffer bedeutet die Zahl der gleichen Fragmente die aufeinandergestapelt werden, der Index — den Typ des Fragments. Im allgemeinen Fall wird jede „Chimney-Ladder“-Struktur mit dem Symbol $(N_1N_2N_3\dots)_s$ beschrieben, wobei N_1, N_2, N_3 die Zahlen der entsprechenden Fragmenten sind und s der Multiplikationsfaktor ist; s zeigt, wie oft sich die unabhängige Zahlenfolge $N_1N_2N_3$ in der Elementarzelle wiederholt. Die bekannten „Chimney-Ladder“-Strukturen lassen sich mit solchen Symbolen eindeutig beschreiben (Tabelle 1, Abb. 3).

Zusammensetzung

Jedes der ausgewählten Fragmente hat in den Grenzen der Elementarzelle eine bestimmte Zusammensetzung ($1-TB_2$, $2-T_2B_2$ und $3-T_3B_4$). Wenn die Elementarzelle aus sxp -Fragmenten vom Typ 1, sxq - vom Typ 2 und sxr - vom Typ 3 besteht, so läßt sie sich mit einer allgemeinen Formel

$$T_{s(p+2q+3r)}B_{s(2p+2q+2r)}$$

Tabelle 1. Zusammensetzung, Symmetrie und Zhdanov-Symbole von bekannten „Chimney-Ladder“-Phasen

Verbindung	Zusammensetzung			Raumgruppe	Zhdanov-Symbol
	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>		
Ru_2Sn_3	2	1	0	$P\bar{4}c2$	$(1_2,1)_2$
Ir_3Ga_5	4	1	0	$P\bar{4}n2$	$(1_2,4)_2$
Ir_4Ge_5	2	3	0	$P\bar{4}c2$	$(1_2,1,2_2,1)_2$
$Rh_{10}Ga_{17}$	14	3	0	$P\bar{4}c2$	$(1_2,4,1_2,6,1,2,4)_2$
$Mn_{11}Si_{19}$	14	1	2	$P\bar{4}n2$	$(1_2,5,1,3,4,1,3,5)_2$
$Mo_{13}Ge_{23}$	18	1	2	$P\bar{4}n2$	$(1_2,6,1,3,6,1,3,6)_2$
$Mn_{15}Si_{26}$	10	1	1	$I\bar{4}2d$	$(1_2,5,1,3,5)_4$
$Rh_{17}Ge_{22}$	4	5	1	$I\bar{4}2d$	$(1_2,1,1_2,1,1_2,1,3,1_2,1,1,2,1)_4$
$V_{17}Ge_{31}$	26	1	2	$P\bar{4}n2$	$(1_2,8,1,3,10,1,3,8)_2$
$Mn_{27}Si_{47}$	34	1	6	$P\bar{4}n2$	$(1_2,6,1,3,4,1,3,5,1,3,4,1,3,5,1,3,4,1,3,6,1)_2$

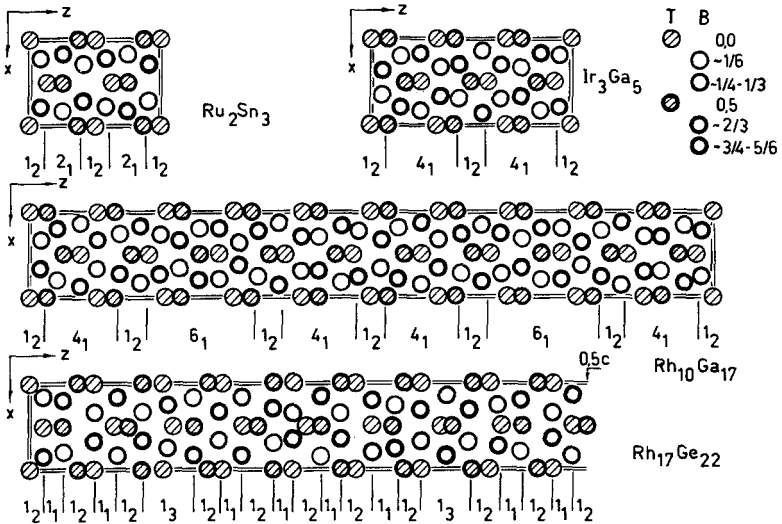


Abb. 3. Die einfachsten „Chimney-Ladder“-Strukturen und ihre Zahlensymbole

beschreiben. Aus dem Vergleich mit der erst eingeführten Formel

$$T_n B_{2n-m}$$

wird bei Berücksichtigung der Unterelementzusammensetzung klar, daß

$$n = \frac{s}{4}(p + 2q + 3r) \tag{1}$$

und

$$m = \frac{s}{4}(2q + 2r) \tag{2}$$

ist.

Die Zusammensetzung jeder möglichen Struktur kann man aus dem Zahlensymbol ableiten, weil $p = \Sigma N_1$, $q = \Sigma N_2$ und $r = \Sigma N_3$ ist, wobei ΣN_i die Summe aller Ziffern mit Unterzeilenindex „i“ in dem unabhängigen Teil des *Zhdanov*-Symbols bedeutet. Die p -, q - und r -Werte für die bekannten „Chimney-Ladder“-Phasen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Mögliche Symmetrie der „Chimney-Ladder“-Strukturen

Wenn verschiedene Fragmente unregelmäßig aufeinander gestapelt werden, so fallen nur die zweizähligen Achsen (parallel der Stapelungsrichtung) zusammen und die minimale Symmetrie der „Chimney-Ladder“-Strukturen entspricht der Raumgruppe P 2 (Tab. 2). Die zusätzlichen Symmetrieelemente können entweder normal oder parallel zu der Stapelungsrichtung liegen. Im ersten Fall ist die ganze Zelle symmetrisch bezüglich eines bestimmten Fragments, das *Zhdanov*-Symbol ist dabei symmetrisch bezüglich der entsprechenden Ziffer. Die Existenz von parallel zur Stapelungsrichtung liegenden Symmetrieelementen oder von zusätzlichen Gittertranslationen wird mit Hilfe von zwei anderen Charakteristika des *Zhdanov*-Symbols beschrieben:

$$\Sigma_T = \Sigma N_1 + 2 \Sigma N_2 + 3 \Sigma N_3 = p + 2q + 3r = \frac{4n}{s}$$

$$\Sigma_B = \Sigma N_1 + \Sigma N_2 + 2 N_3 = p + q + 2r = \frac{2(2n - m)}{s}$$

Die möglichen Werte der beiden Summen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Kombination der minimalen Symmetrie mit verschiedenen zusätzlichen Symmetrieelementen und Gittertranslationen führt zu insgesamt 21 möglichen Raumgruppen, die für „Chimney-Ladder“-Phasen charakteristisch sind (Tab. 2).

Gitterparameter der möglichen Strukturen

Für 16 von den insgesamt 21 möglichen Raumgruppen lassen sich die Gitterparameter in folgender Weise beschreiben: $a = a_0$, $b = a_0$, $c = s(0.25p + 0.5q + 0.75r)c_0$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, wobei a_0 und c_0 die Parameter der Unterzelle sind (für P 222₁ sollen b und c umgetauscht werden). Im Falle der Raumgruppen C 222, F 222 und Fddd gilt:

$$a = b = a_0\sqrt{2}, c = s(0.25p + 0.5q + 0.75r)c_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ;$$

Tabelle 2. Die Symmetrie der möglichen „Chimney-Ladder“-Phasen

Zusätzliche Symmetrieelemente		Σ^*	Σ_B^*	Raumgruppe	s	Zhdanov-Symbole
$\bar{4}$	22_1 parallel der Basis-kante	22_1 parallel der Basis-diagonale	a, b normal zur Stapelungsrichtung			
	—	—	—	P 2	1	$2_1 2_2 2_3$
	—	$4k$	$2k + 1$	Pcc2	2	$(1_1 2_2 1_3)_2$
	—	4 ± 2	$2k$	I2 → B2	2	$(1_1 1_2 1_3)_2$
	—	—	$2k \pm 1$	Pnn2	2	$(2_1 1_2 2_3)_2$
	—	—	$2k$	I4 ₁	4	$(2_1 2_2 1_3)_4$
	—	$4k \pm 1$	$2k \pm 1$	I2 → B2	4	$(1_1 2_2 2_3)_4$
	—	$4k$	$(2k)$	$\bar{P}4$	1	$1_2 1_3 1_1 1_2 1_1 1_3$
++	—	$4k \pm 2$	$(2k)$	$\bar{I}4$	2	$(1_2 1_3 2_1 1_2 2_1 1_3)_2$

+	+	$(4k \pm 1)$	$(2k \pm 1)$	I $\bar{4}$ 2d	4	$(1_2^5 1_3^5 1_4)$
+	+	$4k$	$(2k \pm 1)$	P $\bar{4}$ c2	2	$(2_1 1_2)_2$
	+	$4k \pm 2$	$(2k \pm 1)$	P $\bar{4}$ n2	2	$(4_1 1_2)_2$
	+	$(4k \pm 1)$	$(2k)$	I $4_1/a$	4	$(1_1 1_2)_4$
		$4k$	$(2k)$	P222 $_1$	1	$1_3 1_2 1_1 1_3 1_1 1_2$
	++	$4k \pm 2$	$(2k)$	I $2_1^2 2_1$	2	$(1_3 1_2 2_1 1_3 2_1 1_2)_2$
	+	$(4k \pm 1)$	$(2k)$	I $4_1 22$	4	$(1_3)_4$
	+	$4k$	$(2k \pm 1)$	Pcca	2	$(1_3 1_1)_2$
		$4k \pm 2$	$(2k \pm 1)$	Pnna	2	$(1_3^5)_2$
		$4k$	$(2k)$	C222	1	$4_1 2_2$
	++	$4k \pm 2$	$(2k)$	F222	2	$(2_1 2_2)_2$
	+	$4k \pm 1$	$(2k \pm 1)$	F $\bar{4}$ ddd	4	$(1_1 2_2)_4$
		$4k$	$(2k)$	P2/b	1	$1_1 1_2 3_1 1_2$
	++	$4k \pm 2$	$(2k)$	I $2/a \rightarrow B2/b$	2	$(1_1^1 2_5^1 1_2)_2$

für B 2 und B 2/b gilt:

$$a = a_0\sqrt{2}, b = a_0, c = s(0.25p + 0.5q + 0.75r)c_0, \alpha = 135^\circ, \\ \gamma = \beta = 90^\circ.$$

Die beiden letztgenannten Formulierungen werden eingeführt, um die konventionelle Aufstellung der Raumgruppe zu erhalten.

Beispiele

Die Verbindung Tc_4Si_7 wurde erstmals von *Darby et al.* aufgefunden²⁰. *Wittmann et al.* zeigten²¹, daß diese Verbindung zu den „Chimney-Ladder“-Phasen gehört und daß sich das Beugungsmuster mit einer tetragonalen Zelle ($a = 5.737$, $c = 18.099 \text{ \AA}$) indizieren läßt; Atomparameter wurden jedoch nicht ermittelt.

Es wurde daher versucht die Struktur von Tc_4Si_7 mit Hilfe der oben dargestellten Methode zu lösen. Nach Gleichungen 1 und 2 gilt:

$$1 = \frac{s}{2}(q + r) \\ 4 = \frac{s}{4}(p + 2q + r).$$

Bei $s = 4$ gibt es keine ganzzahligen positiven Lösungen dieses Gleichungssystems. Bei $s = 2$ existieren nur zwei Lösungen: der ersten Lösung ($p = 5$, $q = 0$, $r = 1$) entspricht die einzige Struktur mit dem Zahlensymbol $(5_1 1_3)_2$ und der Raumgruppe $Pcca$, der zweiten Lösung ($p = 6$, $q = 1$, $r = 0$) entspricht ebenfalls nur eine Struktur mit dem Symbol $(6_1 1_2)_2$ und Symmetrie $P\bar{4}c2$. Den drei Lösungen bei $s = 1$ entsprechen 17 mögliche Strukturen mit der Symmetrie der Gruppen $P2$, $P2/b$ und $F222$.

Die früheren Untersuchungen der inhomogenen linearen Strukturreihen zeigten, daß sich in jeder Reihe meistens die höchstsymmetrischen Varianten bilden. Daher wurden für die Errechnung der theoretischen Reflexintensitäten die Varianten mit $s = 2$ gewählt (Abb. 4). Die beiden Strukturvorschläge unterscheiden sich nur durch die Lage eines Si-Atoms (Tabelle 3, Abb. 4). Es ist auf Grund der vorhandenen experimentellen Daten (Tabelle 4) jedoch nicht möglich einem der beiden Strukturvorschläge einen Vorzug zu geben. Nichtsdestoweniger ist die Übereinstimmung der experimentell vermessenen und der gerechneten Intensitäten gut erkennbar.

Die Verbindung $\text{Mo}_9\text{Ge}_{16}$ wurde in^{2,22} beobachtet. Mit Hilfe von Einkristallmethoden wurden die Gitterparameter ($a = 5.994$, $c = 43.995 \text{ \AA}$) und Raumgruppe ($I4_1 22$) ermittelt²². Weitere Strukturdaten sind in der Literatur nicht vorhanden.

Tabelle 3. *Atomparameter für Tc₄Si₇ und Mo₉Ge₁₆*

Verbindung	Raumgruppe	Atom	Position	x	y	z
Tc ₄ Si ₇	P $\bar{4}$ c2	Tc1	2(c)	0.0	0.0	0.0
		Tc2	2(a)	0.0	0.0	0.25
		Tc3	4(i)	0.0	0.5	0.0625
		Tc4	4(i)	0.0	0.5	0.313
		Tc5	4(h)	0.5	0.5	0.125
		Si1	8(j)	0.273	0.146	0.035
		Si2	8(j)	0.177	0.823	0.101
		Si3	8(j)	0.167	0.333	0.187
	Pcca	Si4	4(j)	0.333	0.333	0.75
		Tc1	4(d)	0.25	0.0	0.22
		Tc2	4(d)	0.25	0.0	0.47
		Tc3	4(e)	0.25	0.5	0.16
		Tc4	4(e)	0.25	0.5	0.41
		Si1	4(c)	0.0	0.65	0.25
		Si2	8(f)	0.08	0.33	0.03
		Si3	8(f)	0.08	0.83	0.09
Mo ₉ Ge ₁₆	I4 ₁ 22	Si4	4(j)	0.333	0.333	0.75
		Si4	4(j)	0.333	0.333	0.75
		Mo1	4(a)	0.0	0.0	0.0
		Mo2	8(c)	0.0	0.5	0.027
		Mo3	8(c)	0.5	0.5	0.056
		Mo4	8(c)	0.5	0.0	0.083
		Mo5	8(c)	0.0	0.0	0.111
		Ge1	8(f)	0.333	0.75	0.125
		Ge2	8(d)	0.333	0.333	0.0
		Ge3	16(g)	0.333	0.833	0.027
Ge4	16(g)	0.166	0.700	0.083		
Ge5	16(g)	0.17	0.17	0.056		

Für einen Strukturvorschlag soll das folgende Gleichungssystem bei $s = 4$ gelöst werden:

$$2 = \frac{s}{2}(q + r)$$

$$9 = \frac{s}{4}(p + 2q + 3r)$$

Es existieren nur zwei ganzzahlige, positive Lösungen: $p = 6, q = 0, r = 1$ [*Zhdanov*-Symbol $(6_1 1_3)_4$, Raumgruppe I4₁22] und $p = 7, q = 1, r = 0$ [*Zhdanov*-Symbol $(7_1 1_2)_4$, Raumgruppe I4₁/a]. Die erste Lösung stimmt mit der experimentell gefundenen Symmetrie überein. Daraus ergeben sich die in der Tabelle 3 angeführten Atomparameter; die Projektion der Struktur ist in der Abb. 4 dargestellt.

Tabelle 4. Pulveraufnahme von $\text{Tc}_4\text{Si}_7(\text{CrK}\alpha)$

I_{exp}	I_{theor} (Raumgruppe $P\bar{4}c2$)		I_{theor} (Raumgruppe $Pcca$)	
104 s	104	65	014 104	45
200 ms*	200	27	020 200	22
213 vw	213	5	213 123	5
214 s	214	60	124 214	53
117 w	117	7	117	4
220 m	220	24	220	20
118 s*	118	39	118	33
304 ms	304	24	034 304	22
1010 vw	1010	1	1010 0110	1
316 vw	316	1	316 136	1
324 w	324	12	234 324	8
1012 ms*	0112	7	0112 1012	5
400 w	400	7	400 040	5
318 ms	318	27	318 138	18
2111 vw	2111	1	2111 1211	1
414 ms	414	22	414 144	17
2112 ms	2112	23	2112 1212	19
420 ms	420	27	420 240	22
3210 vw	3210	1	3210 2310	1
3012 ms	3012	27	3012 0312	29
426 m*	246		246 426	1
2014	2014	3	2014 0214	
338 s	338	100	338	100

* Mögliche Koinkidenz mit den Reflexen von Silicium.

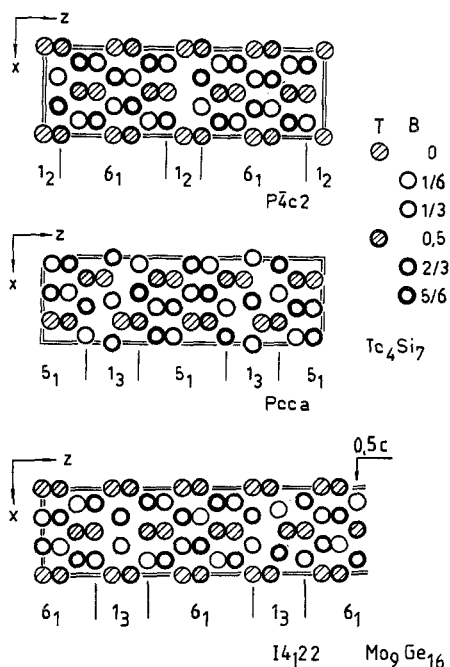


Abb. 4. Die Strukturvorschläge für die Verbindungen Tc_4Si_7 und Mo_9Ge_{16}

Schlußfolgerung

Das vorgeschlagene Modell entwickelt die Vorstellung über den Aufbau von „Chimney-Ladder“-Phasen; es gibt die Möglichkeit nicht nur alle bekannten Strukturen eindeutig, einfach und systematisch zu beschreiben, sondern erlaubt auch Strukturvorschläge für neue Phasen.

Dank

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich herzlichst für ständiges Interesse an dieser Arbeit und zahlreiche Diskussionen.

Bei Herrn Doz. Dr. *P. Rogl* bedanke ich mich für Anregungen und Diskussionen. Die vorliegende Arbeit ist während des Studienaufenthaltes am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien entstanden.

Literatur

- ¹ Schwomma O., Nowotny H., Wittmann A., Monatsh. Chem. **94**, 681 (1963).
- ² Völlenkne H., Wittmann A., Nowotny H., Monatsh. Chem. **95**, 1544 (1964).
- ³ Völlenkne H., Wittmann A., Nowotny H., Monatsh. Chem. **97**, 506 (1966).

- ⁴ Flieher G., Völlenkle H., Nowotny H., *Monatsh. Chem.* **99**, 2408 (1968).
- ⁵ Völlenkle H., Wittmann A., Nowotny H., *Monatsh. Chem.* **98**, 176 (1967).
- ⁶ Schwomma O., Nowotny H., Wittmann A., *Monatsh. Chem.* **95**, 1538 (1964).
- ⁷ Bhan S., Schubert K., *Z. Metallk.* **51**, 327 (1960).
- ⁸ Flieher G., Völlenkle H., Nowotny H., *Monatsh. Chem.* **99**, 877 (1968).
- ⁹ Schwomma O., Preisinger A., Nowotny H., Wittmann A., *Monatsh. Chem.* **95**, 1527 (1964).
- ¹⁰ Völlenkle H., Preisinger A., Nowotny H., Wittmann A., *Z. Krist.* **124**, 9 (1967).
- ¹¹ Jeitschko W., Parthé E., *Acta Crystallogr.* **22**, 417 (1967).
- ¹² Flieher G., Völlenkle H., Nowotny H., *Monatsh. Chem.* **98**, 2173 (1967).
- ¹³ Knott H. W., Mueller M. H., Heaton L., *Acta Crystallogr.* **23**, 549 (1967).
- ¹⁴ Zwillling G., Nowotny H., *Monatsh. Chem.* **104**, 668 (1973).
- ¹⁵ Nowotny H., *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, S. 237–293. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1970.
- ¹⁶ Pearson W., *Acta Crystallogr.* **B 26**, 1044 (1970).
- ¹⁷ Boller H., *Monatsh. Chem.* **105**, 934 (1974).
- ¹⁸ Grin Yu. N., Yarmolyuk Ya. P., Hladyshevsky E. I., *Sov. Phys. Crystallogr.* **27**, 686 (1982).
- ¹⁹ Hryn Yu. N., Yarmolyuk Ya. P., Hladyshevsky E. I., *Acta Crystallogr.* **A 37**, Suppl. No. 5, C-159 (1981).
- ²⁰ Darby J. B., Downey J. W., Norton L. J., *J. Less-Common. Met.* **8**, 15 (1965).
- ²¹ Wittmann A., Nowotny H., *J. Less-Common. Met.* **9**, 303 (1965).
- ²² Brown A., *Nature* **206**, 502 (1965).