

Strukturdaten der  $\beta$ -Phase von  $\text{FeSi}_2$

ROLAND BUCKSCH

AEG-Forschungsinstitut Frankfurt/Main-Niederrad

(Z. Naturforschg. 22 a, 2124 [1967]; eingegangen am 21. August 1967)

Die  $\beta$ -Phase von  $\text{FeSi}_2$  ist unterhalb von etwa  $915^\circ\text{C}$  beständig und entsteht aus der oberhalb dieser Temperatur beständigen  $\alpha$ -Phase durch mehrstündiges Glühen bei etwa  $850^\circ\text{C}$ <sup>1,2</sup>, unter gleichzeitiger Abscheidung von Si, da die  $\alpha$ -Phase immer einen Si-Überschuß enthält. Während diese metallische Leitfähigkeit besitzt, ist die  $\beta$ -Phase halbleitend und für thermoelektrische Anwendungen von Interesse<sup>3</sup>. Da es bisher nicht gelungen ist, von dieser Phase für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle zu erhalten, wurde versucht, die Kristallstruktur aus Guinier-Aufnahmen zu ermitteln. Für diese Aufnahmen wurde die Jagodzinski-Kammer in Verbindung mit einem fokussierenden Monochromator<sup>4</sup> und einer Feinstfokusröhre der Firma Telefunken mit Cu-Anode und einer visuellen Brennfleckbreite von etwa  $7\text{ }\mu\text{m}$  verwandt. Eine Feinfokusröhre mit anderem Anodenmaterial stand uns nicht zur Verfügung. Zwecks Reduzierung der Fe-Fluoreszenzstrahlung wurde der Film mit einer  $40\text{ }\mu\text{m}$  dicken Aluminium-Folie abgedeckt. Zur Eichung wurde der Probe etwas  $\text{TiCl}$  mit der Gitterkonstanten  $a=3,84236\text{ }\text{\AA}$  (nach MIRKIN<sup>5</sup>) beigegeben. Der nur einseitig entwickelte Film wurde mit einem Koinzidenzmaßstab (Glasmaßstab, mit Meßuhr kombiniert), der eine Ablesegenauigkeit von  $10\text{ }\mu\text{m}$  hat, vermessen, wobei jeder Meßwert aus sechs Einzelmessungen gemittelt wurde. Die BRAGG-Winkel wurden durch Interpolation zwischen den berechneten Winkeln des Eichpulvers gewonnen. ( $4\text{ mm}$  auf dem Film entsprach ca.  $1^\circ$  in  $\Theta$ .)

Die so vermessenen Interferenzen wurden mittels des von den Herren Dr. E. A. JUMPETZ und R. KLAR vom Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn freundlicherweise zur Verfügung gestellten Computer-Programms PULRED, das auf dem von DE WOLFF<sup>6</sup> angegebenen Verfahren beruht und auch für triklin Pulverdiagramme geeignet ist, erfolgreich indiziert. Nach der Ausgleichsrechnung war die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten BRAGG-Winkeln ausgezeichnet ( $|\Delta\Theta| \leq 0,008^\circ$ , s. Tab. 1).

Es ergaben sich die folgenden Strukturdaten:

$\beta\text{-FeSi}_2$  ist orthorhombisch mit den Achsen

$a=9,8792 \pm 12 \cdot 10^{-4}\text{ }\text{\AA}$ ,  $b=7,7991 \pm 6 \cdot 10^{-4}\text{ }\text{\AA}$  und  $c=7,8388 \pm 6 \cdot 10^{-4}\text{ }\text{\AA}$ .

Aus der von SIDORENKO<sup>1</sup> gemessenen Dichte  $\rho=4,93\text{ g/cm}^3$  folgt, daß die Elementarzelle  $Z=16$  Formeleinheiten enthält.

<sup>1</sup> F. A. SIDORENKO, P. V. GELD u. M. A. SHUMILOV, Fiz. metal-metalloved. 9, 861 [1960].

<sup>2</sup> K. WEFFERS, Metall 17, 446 [1963].

<sup>3</sup> R. N. WARE u. D. J. MCNEILL, Proc. IEE 111, 178 [1964].

<sup>4</sup> E. G. HOFMANN u. H. JAGODZINSKI, Z. Metallkunde 46, 601 [1955].

$\Theta_{\text{gem.}}$	$\Theta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{ber.}}$ in $\text{\AA}$	$hkl$	Intens., geschätzt
9,186	9,187	4,825	111	ss
	13,495	3,301	112	sss
14,527	14,529	3,070	202	sst
14,574	14,576	3,061	220	sst
15,673	15,674	2,851	221	s
	15,798	2,829	311	sss
18,625	18,621	2,412	222	ss
18,722	18,728	2,399	312	ss
	20,784	2,171	023	sss
	22,459	2,016	421	sss
22,896	22,895	1,9798	313	m
22,953	22,958	1,9747	331	m
23,140	23,144	1,9597	004	s—m
23,272	23,269	1,9498	040	s—m
24,025	24,022	1,8921	041	m
24,373	24,374	1,8664	114	s—m
24,460	24,455	1,8606	511	s—m
24,722	24,722	1,8418	422	st
25,016	25,014	1,8216	204	ss
	25,161	1,8117	133	
25,165	25,187	1,8099	332	m
26,099	26,097	1,7510	024	s
26,183	26,183	1,7457	042	s
27,823	27,821	1,6504	224	s
27,895	27,903	1,6459	242	s

Tab. 1. Strahlung:  $\text{Cu-K}\alpha_1$  ( $\lambda=1,5405\text{ }\text{\AA}$ ).  $\Theta$ -Werte geeicht mit  $\text{TiCl}$  ( $a=3,84236\text{ }\text{\AA}$ ).  $45^\circ$ -Subtraktionsstellung, mit asymmetrischem fokussierenden Quarzmonochromator<sup>4</sup>. sss äußerst schwach (ohne gemessene  $\Theta$ -Werte), ss sehr schwach, s schwach, m mittel, st stark, sst sehr stark.

Aus inzwischen an mikroskopisch kleinen Kristalliten durchgeführten Elektronenbeugungsuntersuchungen ergab sich die Reflexionsbedingung  $h+k$  gerade für  $hkl$ , während die auf Grund der RÖNTGEN-Daten (Tab.1) zunächst vermuteten Bedingungen  $h$  und  $k$  gerade für  $hk0$  und  $h$  und  $l$  gerade für  $h0l$  nicht bestätigt wurden (ausführliche Veröffentlichung folgt). Es kommen also die Raumgruppen

$D_{2h}^{19} - \text{C m m m}$ ,  $D_2^6 - \text{C222}$ ,  $C_{2v}^{11} - \text{C m m 2}$  und  $C_{2v}^{14} - \text{C m 2 m}$  in Betracht.

Herrn Dr. U. BIRKHOLZ von der Technischen Hochschule Karlsruhe bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die Lieferung der Proben zu Dank verpflichtet. Ferner danke ich Mr. C. B. SHOEMAKER vom Massachusetts Institute of Technology für die Übersendung seines Programms LSCELP, mit dessen Hilfe die Ausgleichsrechnung durchgeführt wurde. Schließlich möchte ich Herrn KESSLER für die Präparation und die Anfertigung der Aufnahmen danken.

<sup>5</sup> L. J. MIRKIN, "Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Materials", Consultants Bureau, New York 1964, p. 550.

<sup>6</sup> P. M. DE WOLFF, in: Advances in X-Ray Analysis, Vol. 6, pp. 1—17. Plenum Press, New York 1963.

