

# CaAg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>: Zwischen CrB- und FeB-Strukturtyp – Eine Studie zu elektronischen Einflüssen auf die Stapelung von Zick-Zack-Ketten in polaren Erdalkalimetall-Monometalliden

CaAg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>: Between CrB and FeB Structure Type – A Study on Electronic Factors Influencing the Stacking of Zig-zag Chains in Polar Alkaline Earth Monometallides

Wiebke Harms, Viktoria Mihajlov, Marco Wendorff und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **2009**, 64b, 1127 – 1142; received August 9, 2009

Depending on both electronic (valence electron numbers) and geometric (atom size ratios) characteristics of the contributing elements, the 1 : 1 compounds  $A^{\text{II}}M$  of the heavier alkaline earth elements  $A$  and electron-rich transition metals  $M$  form the well known CrB or FeB structure types. Both structure types exhibit  $M$  zig-zag chains, which are stacked in different orientations. In systematic studies of the pseudo-binary section  $\text{CaAg}_x\text{Zn}_{1-x}$  four new ternary phases with different stacking variants between the CrB (cubic stacking,  $c$ ) and the FeB (hexagonal stacking,  $h_2$ ) structure type have been prepared and characterized on the basis of single crystal X-ray data. Starting from CaAg (CrB type, orthorhombic, space group  $Cmcm$ ,  $a = 405.22(7)$ ,  $b = 1144.7(2)$ ,  $c = 464.43(11)$  pm,  $Z = 4$ ,  $R1 = 0.0197$ ), up to 24 % of Ag ( $\text{CaAg}_{0.76}\text{Zn}_{0.24}$ :  $a = 408.6(2)$ ,  $b = 1144.3(5)$ ,  $c = 460.7(2)$  pm,  $R1 = 0.0208$ ) can be substituted by zinc without a change in the structure type. Close to the 1 : 1 ratio of Ag and Zn, the HT-TbNi structure type with the stacking sequence  $(hc_2)_2$ , i. e. 33 % hexagonality ( $\text{CaAg}_{0.52}\text{Zn}_{0.48}$ : orthorhombic, space group  $Pnma$ ,  $a = 2345.47(6)$ ,  $b = 454.370(10)$ ,  $c = 609.950(10)$  pm,  $Z = 12$ ,  $R1 = 0.0298$ ) is formed, followed by the SrAg type with 50 % hexagonality ( $\text{CaAg}_{0.48}\text{Zn}_{0.52}$ : orthorhombic, space group  $Pnma$ ,  $a = 1571.0(2)$ ,  $b = 451.50(7)$ ,  $c = 609.80(9)$  pm,  $Z = 8$ ,  $R1 = 0.0733$ ). The amount of hexagonal stacking is further increased with increasing Zn content in  $\text{CaAg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}$  (Gd<sub>0.7</sub>Y<sub>0.3</sub> structure type,  $h_2c$  stacking, 67 % hexagonality, monoclinic, space group  $P2_1/m$ ,  $a = 610.39(9)$ ,  $b = 448.53(5)$ ,  $c = 1195.7(2)$  pm,  $\beta = 96.829(14)^\circ$ ,  $Z = 3$ ,  $R1 = 0.0221$ ). Finally, a pure hexagonal stacking sequence, i. e. the FeB structure type (orthorhombic, space group  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ) is observed from  $\text{CaAg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}$  ( $a = 804.57(2)$ ,  $b = 443.050(10)$ ,  $c = 611.350(10)$  pm,  $R1 = 0.0131$ ) to  $\text{CaAg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}$  ( $a = 806.1(3)$ ,  $b = 441.0(2)$ ,  $c = 610.4(3)$  pm,  $R1 = 0.0255$ ). Intriguingly, the series ends with the binary compound CaZn, which again crystallizes with the CrB structure type exhibiting cubic stacking of the zig-zag chains only (0 % hexagonality). In an accompanying computational study, the chemical bonding in the series  $\text{Ca}(\text{Ge}/\text{Ga}/\text{Zn}/\text{Ag})$  of isotypic binary metallides with variable valence electron numbers has been analyzed using FP-LAPW band structure methods. The electronic structures of the two border stacking variants are compared using the crystal data of CaZn (CrB type) and  $\text{CaAg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}$  (FeB type). Geometrical and electronic criteria are used to compare and discuss the stability ranges of the different stacking variants inbetween the CrB and the FeB structure type found in polar intermetallic 1 : 1 phases.

**Key words:** Intermetallic Compounds, Silver, Zinc, Crystal Structure, Band Structure Calculation

## Einleitung

Alle binären Monotetrelide  $A^{\text{II}}M^{\text{IV}}$  der schweren Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium kristallisieren im CrB-Strukturtyp [1 – 7]. Obwohl die Anionenteilstruktur, ebene Zick-Zack-Ketten zweibindiger Tetrel-Atome, bei einer Valenzelektronenzahl/ $M$  von 6 mit dem Zintl-Konzept vereinbar ist, zeigen die-

se Verbindungen keine Bandlücken [8, 9]. Die elektrischen Leitfähigkeiten sind vergleichsweise groß und von metallischer Temperaturcharakteristik [10]. Phasenbreiten zu ternären Verbindungen mit reduzierten Valenzelektronenzahlen wie z. B. partielle Na-Substitution auf den Erdalkalimetall-Positionen [11] oder Ga-Substitution auf den  $M$ -Positionen [9] sind möglich. CaGa [9, 12] ( $\text{VE}/M = 5$ ) ist das einzige

Trielid, das diesen Strukturtyp ausbildet. Allerdings sind hier die trigonalen Prismen, die die *M*-Atome umgeben, gegenüber denen in den Tetreliden deutlich gestaucht. Bandstrukturechnungen und Untersuchungen der Phasenbreiten CaSi – CaGa zeigen, dass sich auch die chemische Bindung signifikant ändert: Während z. B. in CaSi kurze Si-Si-Abstände vorliegen, die auf  $\pi$ -Anteile innerhalb der planaren *M*-Ketten zurückgeführt werden können, und zwischen den identisch übereinander liegenden Ketten keinerlei bindende Wechselwirkung vorliegt (gestreckte Prismen, CrB-I-Typ [13]), sind in CaGa die *p*- $\pi$ -Zustände vollständig depopuliert und die Ga-Ga-Abstände vergleichsweise groß. Ausgehend von CaGa lassen sich durch partielle Substitution von Ga gegen In oder Al, d. h. ohne Änderung der Elektronenzahlen, verschiedene kommensurabel modulierte Überstrukturvarianten des CrB-Typs darstellen, in denen die Triel-Elemente innerhalb der Ketten partiell ausordnen und unterschiedliche Wellungen der planaren Zick-Zack-Ketten auftreten [9]. Obwohl SrIn selber nicht den CrB-Typ ausbildet [14] und SrGa unbekannt ist, konnten ähnliche gemischte Phasen auch im System SrIn – SrGa erhalten werden [15]. Der unverzerrte CrB-Typ ist auch noch mit weniger als 5 VE/*M* stabil. CaZn [16] ist einer der wenigen Vertreter mit 4 VE/*M*. Er dominiert – mit weiter gestauchten Prismen (CrB-II) – schließlich wieder bei Übergangsmetallverbindungen der Erdalkalimetalle bzw. der Lanthanoide, wenn die Valenzelektronenzahl pro *M* um 3 liegt. Für diese Phasen konnten Fornasini und Merlo *et al.* [13, 17] sowie Parthé und Mitarbeiter [18–22] in umfangreichen Arbeiten zeigen, dass in bislang unverständener Weise, offensichtlich abhängig sowohl von geometrischen als auch von elektronischen Einflüssen, Strukturwechsel in Stapelvarianten zwischen CrB-II und FeB-II auftreten.

Während die Radieneinflüsse anhand der Stapelvarianten in der Reihe CaAg – SrAg – BaAg kürzlich detailliert beschrieben wurden [23], erlaubt die Untersuchung des Systems CaAg – CaZn (beide CrB-Typ [24]) eine systematische Variation der Valenzelektronenkonzentration, die nur mit vergleichsweise geringen Änderungen in den Radienverhältnissen einhergeht. Auch hier konnte, ähnlich wie auf dem Schnitt CaCu – CaZn [17], eine Reihe neuer Verbindungen zwischen CrB- und FeB-Typ synthetisiert und charakterisiert werden. Ergänzende Bandstrukturechnungen für die einfachen Randphasen CaAg und CaZn erlauben einen Vergleich der chemischen Bindung in dieser Gruppe polarer intermetallischer Phasen.

Tab. 1. Synthesen der 1 : 1-Verbindungen auf dem Schnitt CaAg – CaZn (Beiprodukte sind, außer bei CaAg, wegen des erforderlichen Ca-Überschusses jeweils die ebenfalls gemischten Phasen mit Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>-Struktur, s. Text; EK: Einkristallstrukturanalyse; PD: Pulverdiffraktogramm).

Probe	Zusammensetzung der 1 : 1-Verbindung (gem. EK)	Strukturtyp (gem. PD)	Einwaage				Temperatur-Programm						
			Ca	Ag	Zn	Zn	<i>T</i> <sub>1</sub>	<i>T</i> <sub>12</sub>	<i>T</i> <sub>2</sub>	<i>T</i> <sub>23</sub>	<i>T</i> <sub>3</sub>	<i>T</i> <sub>3gr</sub>	
			[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mmol]						
CaAg	CaAg	CrB	271.5	6.77	729.5	6.76	–	1000	20	RT	–	–	–
CaAg <sub>0.64</sub> Zn <sub>0.18</sub>	CaAg <sub>0.77</sub> Zn <sub>0.23</sub>	CrB	331.7	8.276	569.9	5.283	98.8	850	20	RT	–	–	–
CaAg <sub>0.49</sub> Zn <sub>0.25</sub>	CaAg <sub>0.59</sub> Zn <sub>0.41</sub>	TbNi	367.9	9.179	486.0	4.506	147.3	1000	200	900	20	400	200
CaAg <sub>0.38</sub> Zn <sub>0.38</sub>	CaAg <sub>0.52</sub> Zn <sub>0.48</sub>	TbNi	382.0	9.531	385.0	3.569	232.2	850	20	500	5	400	100
CaAg <sub>0.30</sub> Zn <sub>0.43</sub>	CaAg <sub>0.50</sub> Zn <sub>0.50</sub>	SrAg	396.8	9.900	326.1	3.023	277.8	850	20	500	5	400	100
CaAg <sub>0.26</sub> Zn <sub>0.38</sub>	CaAg <sub>0.29</sub> Zn <sub>0.71</sub>	Gd <sub>0.7</sub> Y <sub>0.3</sub> Ni	407.0	10.155	268.8	2.492	325.5	1000	200	900	20	400	200
CaAg <sub>0.17</sub> Zn <sub>0.53</sub>	CaAg <sub>0.10</sub> Zn <sub>0.90</sub>	FeB	434.4	10.838	197.4	1.830	370.0	850	20	500	5	400	100
CaAg <sub>0.12</sub> Zn <sub>0.58</sub>	CaAg <sub>0.13</sub> Zn <sub>0.87</sub>	FeB	442.3	11.035	141.7	1.314	415.3	850	20	500	5	400	100
CaAg <sub>0.06</sub> Zn <sub>0.64</sub>	CaAg <sub>0.06</sub> Zn <sub>0.94</sub>	FeB	456.2	11.382	67.4	0.625	476.2	850	20	500	5	400	100

Tab. 2. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Strukturen von CaAg und CaAg<sub>0.76</sub>Zn<sub>0.24</sub> (CrB-Typ), CaAg<sub>0.52</sub>Zn<sub>0.48</sub> (HT-TbNi-Typ), CaAg<sub>0.50</sub>Zn<sub>0.50</sub> (SrAg-Typ), CaAg<sub>0.33</sub>Zn<sub>0.67</sub> (Gd<sub>0.7</sub>Y<sub>0.3</sub>Ni-Typ) sowie CaAg<sub>0.14</sub>Zn<sub>0.86</sub> und CaAg<sub>0.06</sub>Zn<sub>0.94</sub> (FeB-Typ).

Verbindung	<i>x</i>	CaAg <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub>					
Strukturtyp		1	0.76(2)	0.520(8)	0.48(3)	0.33(1)	0.136(5) 0.05(1)
Hexagonalität [%]		CrB		HT-TbNi	SrAg	Gd <sub>0.7</sub> Y <sub>0.3</sub> Ni	FeB
Kristallsystem		0	0	33.3	50	66.7	100
Raumgruppe		orthorhombisch		monoklin		orthorhombisch	
		<i>Cmcm</i>		<i>Pnma</i>		<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	<i>Pnma</i>
		Nr. 63		Nr. 62		Nr. 11	Nr. 62
Gitterkonstanten [pm, °]	<i>a</i>	405.22(7)	408.6(2)	2345.47(6)	1571.0(2)	610.39(9)	804.57(2) 806.1(3)
	<i>b</i>	1144.7(2)	1144.3(5)	454.370(10)	451.50(7)	448.53(5)	443.050(10) 441.0(2)
	<i>c</i>	464.43(11)	460.7(2)	609.950(10)	609.40(9)	1195.7(2)	611.350(10) 610.4(3)
	$\beta$	90	90	90	90	96.829(14)	90 90
Volumen der EZ [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]		215.44(8)	215.4(2)	650.03(2)	432.5(1)	325.03(8)	217.925(8) 217.0(2)
<i>Z</i>		4	4	12	8	6	4
Dichte (röntgenogr.) [g cm <sup>-3</sup> ]		4.56	4.23	3.91	3.88	3.67	3.39 3.30
Diffraktometer		IPDS	IPDS	Stoe IPDS-II bzw. Bruker AXS-CCD			
				CCD	IPDS	IPDS	CCD IPDS
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]		11.2	11.8	MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator			
$\theta$ -Bereich [°]		3.6–28.8	3.6–29.1	12.2	12.2	12.5	12.9 13.1
Zahl der gemessenen Reflexe		1634	1019	1.7–35.0	2.4–29.1	1.7–29.2	7.1–35.6 4.2–29.1
Zahl der unabhängigen Reflexe		180	184	8021	3472	4238	3730 1919
<i>R</i> <sub>int</sub>		0.0484	0.0385	1570	655	987	544 307
Korrekturen				0.0423	0.1415	0.0666	0.0202 0.0455
Strukturverfeinerung				Lorentz, Polarisation, Absorption [40]			
				SHELXL-97 [26]			
Zahl der freien Parameter		10	11	40	28	40	15 15
Goodness-of-fit ( <i>F</i> <sup>2</sup> )		1.221	1.184	1.017	1.114	0.815	1.081 1.115
<i>R</i> 1 [für Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]		0.0197	0.0208	0.0298	0.0733	0.0221	0.0131 0.0255
<i>wR</i> 2 [für Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]		0.0492	0.0488	0.0452	0.1533	0.0396	0.0308 0.0560
<i>R</i> 1 (alle Daten)		0.0197	0.0215	0.0720	0.0844	0.0522	0.0145 0.0284
<i>wR</i> 2 (alle Daten)		0.0492	0.0492	0.0505	0.1634	0.044	0.0312 0.0570
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]		0.8/–0.7	0.6/–0.7	1.2/–1.0	2.0/–1.5	+0.8/–0.7	0.7/–0.4 1.1/–0.8

## Experimenteller Teil

### Synthesen und Phasenbestimmung

Die Titelverbindungen wurden sämtlich in einfachen Schmelzreaktionen aus den Elementen Calcium (Aldrich, 99 %), Silber (Späne, Degussa, 99.9 %) und Zink (Granulat, Merck KGaA, 99.9 %) unter Argon-Schutzgasatmosphäre erhalten. Da CaZn inkongruent bei 439 °C schmilzt, mussten zur Züchtung von Einkristallen um 20 bis 30 % erhöhte Anteile an Calcium eingesetzt werden, so dass entsprechend die ebenfalls gemischten Verbindungen mit Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>-Strukturtyp als Nebenphasen auftreten (s. Tab. 1). Die Kristalle dieser Verbindungen sind jedoch deutlich luftempfindlicher als die der Phasen der FeB/CrB-Reihe, so dass sie nach wenigen Tagen unter getrocknetem Paraffinöl durch ihre Anlauffarben von den 1 : 1-Phasen unterschieden werden können. Jeweils *ca.* 1 g der Elemente wurden in Tantal-Tiegel eingewogen (genaue Einwaagen s. Tab. 1) und eingeschweißt. Im Rohofen wurden sie dann zur Homogenisierung mit 200°/h auf Maximaltemperaturen (*T*<sub>1</sub>) zwischen 850 und 1000 °C erhitzt. Anschließend wurde zunächst relativ rasch (meist mit 20°/h) auf 500 °C erhitzt und dann zur Züchtung

von Einkristallen der inkongruent schmelzenden Phasen mit einer langsamen Rate von i. A. nur 5°/h auf 400 °C abgekühlt. Abschließend erfolgte rasches Abkühlen auf Raumtemperatur mit Gradienten zwischen 100 und 200°/h. Die Pulverdiffraktogramme aller Proben (Transmissions-Pulverdiffraktometer-System STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK $\alpha$ -Strahlung) ließen sich jeweils vollständig durch Überlagerung der Reflexmuster des Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>-Typs (Ca<sub>5</sub>(Ag/Zn)<sub>3</sub>) und der jeweiligen Stapelvariante der 1 : 1-Verbindung (kristallographische Daten s. Tab. 2 und 3) indizieren.

### Kristallstrukturbestimmungen

Die Strukturbestimmungen der Titelverbindungen erfolgten sämtlich auf der Basis von Einkristalldaten, die auf verschiedenen Diffraktometern mit ortsempfindlichen Zählern bei Raumtemperatur aufgenommen wurden (Tab. 2). Hierzu wurden die metallisch-silberhell glänzenden luftempfindlichen Kristalle unter getrocknetem Paraffinöl in Markröhrchen mit einem Durchmesser von maximal 0.1 mm eingeschlossen. Die ermittelten kristallographischen Daten sowie die standardisierten (Programm STRUCTURE

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] in den Kristallstrukturen von  $\text{CaAg}$  und  $\text{CaAg}_{0.76}\text{Zn}_{0.24}$  (CrB-Typ),  $\text{CaAg}_{0.52}\text{Zn}_{0.48}$  (HT-TbNi-Typ),  $\text{CaAg}_{0.48}\text{Zn}_{0.48}$  (SrAg-Typ),  $\text{CaAg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}$  ( $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Ni}$ -Typ) sowie  $\text{CaAg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}$  und  $\text{CaAg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}$  (FeB-Typ).

Atom	Ag-Gehalt $x$	Wyckoff- Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{äquiv.}}$
Ca(1)		4c	0	0.35773(10)	1/4	252(4)
Ag(1)	1	4c	0	0.07410(3)	1/4	269(2)
Ca(1)		4c	0	0.35652(12)	1/4	239(4)
M(1)	0.76(2)	4c	0	0.07199(5)	1/4	256(3)
Ca(1)		4c	0.22562(6)	1/4	0.39870(15)	199(3)
Ca(2)		4c	0.39262(5)	1/4	0.64102(15)	180(2)
Ca(3)		4c	0.05929(5)	1/4	0.62896(15)	181(2)
M(1)	0.491(8)	4c	0.17794(3)	1/4	0.89170(7)	205(2)
M(2)	0.547(7)	4c	0.01139(3)	1/4	0.12254(7)	208(2)
M(3)	0.521(8)	4c	0.34521(3)	1/4	0.14666(7)	202(2)
Ca(1)		4c	0.28635(13)	1/4	0.5112(3)	483(6)
Ca(2)		4c	0.03628(15)	1/4	0.7559(2)	488(7)
M(1)	0.54(3)	4c	0.35812(6)	1/4	0.00425(14)	514(5)
M(2)	0.43(3)	4c	0.10771(6)	1/4	0.26285(12)	512(5)
Ca(1)		2e	0.73218(17)	1/4	0.45200(10)	216(3)
Ca(2)		2e	0.57496(18)	1/4	0.78465(10)	213(2)
Ca(3)		2e	0.90176(18)	1/4	0.11810(10)	213(3)
M(1)	0.282(8)	2e	0.20187(9)	1/4	0.35636(5)	225(2)
M(2)	0.332(8)	2e	0.38703(9)	1/4	0.02231(5)	223(2)
M(3)	0.368(9)	2e	0.04467(9)	1/4	0.68825(5)	234(2)
Ca(1)		4c	0.17746(3)	1/4	0.62257(4)	166(1)
M(1)	0.136(5)	4c	0.032339(19)	1/4	0.11495(2)	174(1)
Ca(1)		4c	0.17739(12)	1/4	0.62176(9)	195(3)
M(1)	0.05(1)	4c	0.03161(7)	1/4	0.11362(6)	198(2)

TIDY [25]), mittels Least-Squares-Verfahren (Programm SHELXL-97 [26]) verfeinerten Parameter sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt (s. a. [27]).

**CrB-Typ:** Die Beugungsbilder der Kristalle im Zusammensetzungsbereich von  $\text{CaAg}$  bis  $\text{CaAg}_{0.76}\text{Zn}_{0.24}$  zeigten das für den CrB-Typ charakteristische orthorhombisch  $C$ -zentrierte Gitter mit der zusätzlichen systematischen Auslöschungsbedingung „Reflexe  $h0l$  nur vorhanden für  $l = 2n$ “. Die Strukturen konnten ausgehend von den Parametern des CrB-Typs in der Raumgruppe  $Cmcm$  verfeinert werden. In den gemischten Ag/Zn-Phasen wiesen jeweils ungewöhnlich große Auslenkungsparameter der zunächst mit Ag besetzten Positionen auf die partielle Besetzung dieser Lagen mit Zn hin. Hinweise auf eine mögliche Ausordnung von Silber und Zink, z. B. erkennbar durch Überstrukturreflexe auf lange belichteten Bildplatten, wurden hier und für alle weiteren Phasen nicht gefunden. In den abschließenden Verfeinerungen wurden die  $M$ -Positionen daher zur statistischen Besetzung mit Zink und Silber freigegeben, wobei sowohl die Atompositionen als auch die anisotropen Verschiebungsparameter gemeinsam verfeinert wurden. Die auf diese Weise ermittelten Ag/Zn-Verhältnisse stimmten jeweils sehr gut mit den Zusammensetzungen der Proben überein.

**HT-TbNi-Typ:** Einkristalle aus Proben mit Ag:Zn-Verhältnissen zwischen 0.6:0.4 und 0.5:0.5 zeigten dage-

gen orthorhombisch primitive Gitter mit den für die Raumgruppe  $Pnma$  typischen zonalen Auslöschungsbedingungen. Die  $b$ - $c$ -Basis der Elementarzelle entspricht mit *ca.*  $450 \times 600 \text{ pm}^2$  der typischen Basis aller FeB/CrB-Stapelvarianten, die Länge der  $a$ -Achse wies auf die Stapelfolge des Hochtemperatur-TbNi-Typs [20] hin. Die Struktur konnte dann in wenigen Zyklen ausgehend von den entsprechenden Lageparametern wie oben beschrieben verfeinert werden (Ergebnisse s. 3. Spalte der Tab. 2). Die drei kristallographisch unterschiedlichen  $M$ -Lagen unterscheiden sich dabei nur wenig in ihrem Ag:Zn-Verhältnis (Tab. 3), die im CrB-Block zentrale Lage  $M(2)$  weist jedoch einen leicht erhöhten Silber-Anteil auf. Verschiedene Kristalle aus den o. g. Proben zeigten die annähernd gleiche Zusammensetzung  $\text{CaAg}_{0.52}\text{Zn}_{0.48}$ , so dass für diesen Strukturtyp offensichtlich nur eine extrem schmale Phasenbreite vorliegt.

**SrAg-Typ:** In Proben mit einem gegenüber einem 1:1-Verhältnis von Ag:Zn etwas erhöhten Zn-Gehalt (z. B.  $\text{CaAg}_{0.30}\text{Zn}_{0.43}$ ) liegt neben dem  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ -Typ als 1:1-Variante der SrAg-Typ [28] vor: Die  $b$ - $c$ -Basis ist wieder charakteristisch für die Verbindungsklasse; Auslöschungsbedingungen und mögliche Raumgruppen sowie die Länge der  $a$ -Achse von  $\approx 1600 \text{ pm}$  wiesen auf die  $hc$ -Stapelfolge des SrAg-Typs hin. Entsprechend konnten die Daten wieder bei statistischer Besetzung aller Ag-Positionen

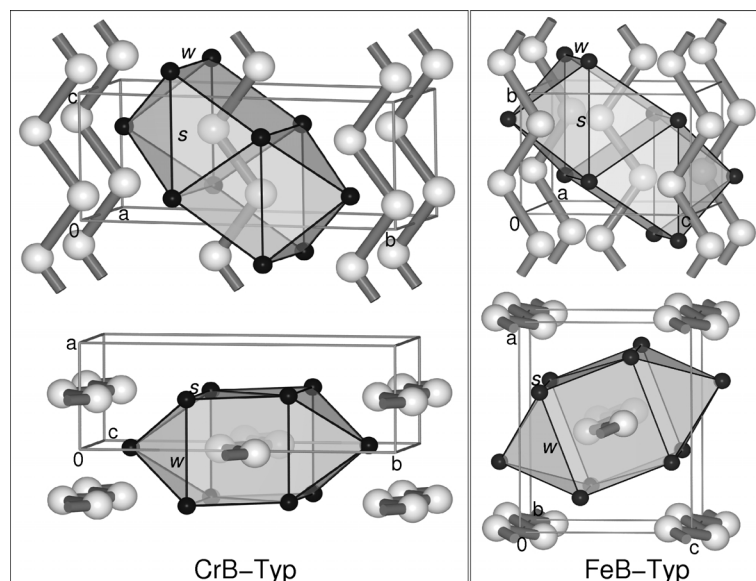


Abb. 1. Vergleich der Kristallstrukturen von CrB (links) und FeB (rechts) (Ag/Zn: graue große Kugeln; Ca: schwarze kleine Kugeln; Polyeder: einfach überkappte  $[(\text{Ag/Zn})\text{Ca}_6]$ -Prismen, [39]).

mit Ag und Zn in wenigen Zyklen verfeinert werden (4. Spalte der Tab. 2, Tab. 3 sowie [27]).

**Gd<sub>0,7</sub>Y<sub>0,3</sub>Ni-Typ:** Die Beugungsbilder von Einkristallen aus der Probe  $\text{CaAg}_{0,26}\text{Zn}_{0,38}$  ließen sich monoklin indizieren, wobei wiederum die für diese Strukturfamilie charakteristische *a-b*-Basis vorliegt. Die monokline Metrik der Elementarzelle, sowie die Größe des monoklinen Winkels und die Länge der *c*-Achse deuteten auf Isotypie zum Gd<sub>0,7</sub>Y<sub>0,3</sub>Ni-Typ. Die analoge Verfeinerung der Daten dieses Strukturtyps konvergierte bei  $R1 = 0.022$ , die Zusammensetzung ist  $\text{CaAg}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}$  (Tab. 2, Spalte 5 sowie Tab. 3).

**FeB-Typ:** Ab einem Zn-Anteil der Proben an *M* von 17 % tritt ausschließlich der FeB-Typ, d. h. die reine hexagonale Stapelfolge, auf. In diesem Strukturtyp konnten die Daten mehrerer Einkristalle mit Zusammensetzungen zwischen  $\text{CaAg}_{0,14}\text{Zn}_{0,86}$  und  $\text{CaAg}_{0,06}\text{Zn}_{0,94}$  wie beschrieben verfeinert werden. Die kristallographischen Daten der Randphasen des FeB-Stabilitätsbereichs sind in den beiden letzten Spalten der Tabelle 2 und in Tabelle 3 zusammengestellt.

**CrB-Typ:** Die Randphase CaZn kristallisiert wiederum im CrB-Typ [16]. Einkristalle mit signifikanten Ag-Gehalten konnten nicht erhalten werden.

#### Bandstrukturrechnungen

Die Berechnungen der elektronischen Bandstrukturen und der Zustandsdichten (DOS) von CaAg, CaGa und CaGe (CrB-Typ) sowie CaZn (im CrB-Typ sowie im Vergleich mit den Koordinaten von  $\text{CaAg}_{0,06}\text{Zn}_{0,94}$  im FeB-Typ) wurden mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ern-

zerhof [29] mit dem Programm WIEN2K [30] durchgeführt. Als Muffin-Tin-Radien  $r_{\text{MT}}$  wurden für alle Atome 121.7 pm (2.3 a. u.) gewählt. Die Rechnungen erfolgten mit den in Tabelle 6 angegebenen Monkhorst-Pack-Gittern mit Abschneideenergien von  $E_{\text{max}}^{\text{pot}} = 14$  Ry (Potential) und  $E_{\text{max}}^{\text{wf}} = 12.5$  Ry (interstitielle PW). Als Kriterium für die Selbstkonsistenz wurde ein 'Charge Distance' von 0.0001 gewählt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten (Abb. 4) erfolgte mit der Tetraedermethode. Die Ladungsverteilung zwischen den Atomen und die Höhe der bindungskritischen Punkte wurde mit einer Topologieanalyse der Elektronendichte nach dem Bader-AIM-Formalismus berechnet [31]. Die Bandstrukturen wurden entlang ausgewählter Richtungen im *k*-Raum (s. Diskussion) berechnet und sind in den Abbildungen 6 (für die Reihe CaGe – CaGa – CaZn – CaAg mit CrB-Struktur) und 7 (für CaZn in den beiden Strukturtypen) dargestellt. Weitere Angaben und Ergebnisse der Rechnungen finden sich in Tabelle 6.

## Ergebnisse und Diskussion

### Strukturbeschreibungen

Alle Strukturen der Verbindungen  $\text{CaAg}_x\text{Zn}_{1-x}$  zeigen planare Ag/Zn-Zick-Zack-Ketten als gemeinsames Bauelement. Die Lagesymmetrie der Ketten-Atome ist dabei einheitlich *m* (Wyckoff-Position 4*c* in den orthorhombischen Strukturen, 2*e* im Gd<sub>0,7</sub>Y<sub>0,3</sub>Ni-Typ). Die Koordination der *M*-Atome besteht in allen Strukturen aus einfach überkappten trigonalen Prismen ( $\text{CN}_M = 2 + 7$ , graue Polyeder in Abb. 1, ausgewählte

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindungen  $\text{CaAg}$ ,  $\text{CaAg}_{0.76}\text{Zn}_{0.24}$  (CrB-Typ),  $\text{CaAg}_{0.52}\text{Zn}_{0.48}$  (HT-TbNi-Typ) und  $\text{CaAg}_{0.48}\text{Zn}_{0.52}$  (SrAg-Typ).

Atome	Abst.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Hfk.	CN
Ca(1)	- Ag(1)	317.9(1)	4×	Ag(1)	- Ag(1)	287.6(1)	2×				
	- Ag(1)	320.0(1)	2×		- Ca(1)	317.9(1)	4×				
	- Ag(1)	324.7(1)			- Ca(1)	320.0(1)	2×				
	- Ca(1)	394.7(2)	4×		- Ca(1)	324.7(1)		2+7			
	- Ca(1)	400.0(2)	2×								
	- Ca(1)	405.2(1)	2×								
	- Ca(1)	464.4(1)	2×								
			7+8(+2)								
Ca(1)	- M(1)	318.6(1)	4×	M(1)	- M(1)	283.2(1)	2×				
	- M(1)	320.2(2)	2×		- Ca(1)	318.6(1)	4×				
	- M(1)	325.6(2)			- Ca(1)	320.2(2)	2×				
	- Ca(1)	392.7(2)	4×		- Ca1	325.6(2)		2+7			
	- Ca(1)	401.1(3)	2×								
	- Ca(1)	408.6(2)	2×								
	- Ca(1)	460.7(2)	2×								
			7+8(+2)								
Ca(1)	- M(3)	319.5(1)	2×	Ca(2)	- M(1)	319.6(1)	2×	Ca(3)	- M(3)	319.2(1)	2×
	- M(3)	319.9(1)			- M(2)	320.0(1)	2×		- M(2)	319.5(1)	2×
	- M(1)	320.6(1)	2×		- M(3)	321.4(1)			- M(1)	321.1(1)	
	- M(1)	320.8(1)			- M(2)	321.6(1)			- M(2)	321.3(1)	
	- M(1)	328.8(1)			- M(3)	327.9(1)			- M(2)	328.7(1)	
	- Ca(2)	391.5(1)	2×		- Ca(3)	391.0(1)	2×		- Ca(2)	391.0(1)	2×
	- Ca(1)	397.1(1)	4×		- Ca(1)	391.5(1)	2×		- Ca(3)	392.1(2)	2×
	- Ca(3)	414.6(2)			- Ca(3)	402.4(1)	2×		- Ca(2)	402.4(1)	2×
	- Ca(2)	418.7(2)			- Ca(3)	415.3(2)			- Ca(1)	414.6(2)	
	- Ca(1)	454.4(2)	2×		- Ca(1)	418.7(2)			- Ca(2)	415.3(2)	
			7+8(+2)		- Ca(2)	454.4(2)	2×	7+8(+2)	- Ca(3)	454.4	2×
											7+8(+2)
M(1)	- M(3)	277.3(1)	2×	M(2)	- M(2)	277.2(1)	2×	M(3)	- M(1)	277.3(1)	2×
	- Ca(2)	319.6(1)	2×		- Ca(3)	319.5(1)	2×		- Ca(3)	319.2(1)	2×
	- Ca(1)	320.6(1)	2×		- Ca(2)	320.0(1)	2×		- Ca(1)	319.5(1)	2×
	- Ca(1)	320.8(1)			- Ca(3)	321.3(1)			- Ca(1)	319.9(1)	
	- Ca(3)	321.1(1)			- Ca(2)	321.6(1)			- Ca(2)	321.4(1)	
	- Ca(1)	328.8(1)			- Ca(3)	328.7(1)		2+7	- Ca(2)	327.9(1)	
			2+7								2+7
Ca(1)	- M(2)	318.9(2)		Ca(2)	- M(1)	319.4(2)	2x				
	- M(2)	319.7(1)	2x		- M(2)	319.8(2)	2x				
	- M(1)	320.2(2)	2x		- M(2)	320.9(2)					
	- M(1)	321.1(2)			- M(1)	321.7(2)					
	- M(1)	329.1(2)			- M(2)	328.9(2)					
	- Ca(2)	390.9(2)	2x		- Ca(2)	390.7(3)	2x				
	- Ca(1)	396.2(1)	4x		- Ca(1)	390.9(2)	2x				
	- Ca(2)	417.6(3)			- Ca(2)	401.6(3)	2x				
	- Ca(2)	420.2(3)			- Ca(1)	417.6(3)					
	- Ca(1)	451.5(1)	2x		- Ca(2)	451.5(1)	2x	7+8(+2)			
			7+8(+2)								
Ag(1)	- M(2)	274.8(1)	2x	M(2)	- M(1)	274.8(1)	2x				
	- Ca(2)	319.4(2)	2x		- Ca(1)	318.9(2)					
	- Ca(1)	320.2(2)	2x		- Ca(1)	319.7(1)	2x				
	- Ca(1)	321.1(2)			- Ca(2)	319.8(2)	2x				
	- Ca(1)	321.7(2)			- Ca(2)	320.9(2)					
	- Ca(1)	329.1(2)			- Ca(2)	328.9(2)		2+7			
			2+7								

Atomabstände s. Tab. 4 und 5). Auch die Koordination der Ca-Atome bleibt über alle Phasen  $\text{CaAg}_x\text{Zn}_{1-x}$  gleich: Sie besteht stets aus sieben *M*-Atomen und 10 weiteren Ca-Nachbarn. Letztere lassen sich in den elektronenarmen, Silber-reichen Verbindungen gemäß  $8 + 2$  (Tab. 4), in den elektronreicheren, Zink-reichen

Phasen gemäß  $6 + 4$  (Tab. 5) differenzieren. Die Strukturen unterscheiden sich damit praktisch nur in der Anordnung der *M*-Ketten zueinander. Diese liegt zwischen den beiden Grenzen CrB-Typ (identische Stapelung der Ketten, Abb. 1 links) und FeB-Typ (versetzte und verkippte Kettenanordnung, Abb. 1 rechts).

**CrB-Typ:** CaAg [24] kristallisiert im CrB-Typ, der bis zu einem Zink-Gehalt von 24 %, d. h. im Bereich von  $\text{VE}/M = 3$  bis 3.24, stabil bleibt. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 1 links dargestellt. Die Silber-Atome bilden planare Zick-Zack-Ketten, die entlang [001] verlaufen und senkrecht [100] identisch übereinander gestapelt sind. Der  $M$ - $M$ -Abstand beträgt in der Randverbindung 287.6 pm und verringert sich mit steigendem Zinkgehalt auf 283.2 pm in  $\text{CaAg}_{0.76}\text{Zn}_{0.24}$  (Tab. 4 oben sowie Abb. 3). Die  $M$ -Atome befinden sich in den Zentren einfach überkappter trigonaler Prismen aus Ca-Atomen ( $\text{CN} = 7$ ;  $d_{\text{Ca}-M} = 320\text{--}324.7$  pm, Tab. 4), das Verhältnis Höhe ( $w$ ) zu Seite ( $s$ ) des Prismas (Details und Definitionen s. [21], im folgenden kurz Seitenverhältnis) beträgt in CaAg 0.87, in der Zn-reichen Variante 0.89 (gestauchte Prismen, CrB-II-Typ [21]). Die Ca-Prismen um die in der Kette benachbarten  $M$ -Atome sind hier und in allen anderen Strukturen der Reihe über gemeinsame Vierecksflächen verknüpft. Im CrB-Typ weisen die Prismen zusätzlich gemeinsame Dreiecksflächen mit denen der ober- und unterhalb parallel verlaufenden  $M$ -Ketten auf. Das überkappende siebente Ca-Atom ist zugleich Bestandteil eines trigonalen Prismas der in  $b$ -Richtung benachbarten, um  $\frac{1}{2}$  in  $a$ -Richtung versetzten Kette. In der von Jagodzinski eingeführten Nomenklatur [32] wird diese Stapelfolge als  $c$  (kubisch) bezeichnet, die Hexagonalität ist 0 % [19]. Die Ca-Kationen weisen die für die Strukturfamilie typische 7 (Ag/Zn) + 10 (Ca) Koordination auf (Tab. 4).

Auch die reine Zinkphase, d.h. die elektronenreiche Randverbindung des untersuchten Schnittes ( $\text{VE}/M = 4$ ), kristallisiert im CrB-Typ. Allerdings ist hier, bei annähernd gleich großen Achsenlängen  $b$ , die  $a$ -Gitterkonstante mit 420.2 pm deutlich größer als in CaAg (405.2 pm),  $c$  mit 444.1 pm (CaAg: 464.4 pm) dagegen deutlich kleiner. Das Seitenverhältnis der Prismen in CaZn ergibt sich zu 0.95. CaZn bildet damit, gemeinsam mit CaGa ( $w/s = 0.96$ ), den mittleren Bereich der Prismenformen, die Prismen in den Tetrelieden sind dagegen nochmals stärker gestreckt ( $w/s > 1$ ; CrB-I-Typ). Auch ist der Zn-Zn-Abstand in CaZn mit 268.5 pm 7 % oder 19 pm kürzer als der Ag-Ag-Abstand in CaAg, obwohl sich die metallischen Radien der beiden Elemente nur um 3.7 % oder 5.1 pm unterscheiden (Ag: 144.5 pm, Zn: 139.4 pm). Diese Unterschiede der verschiedenen Vertreter des CrB-Typs werden unten beim Vergleich der elektronischen Struk-

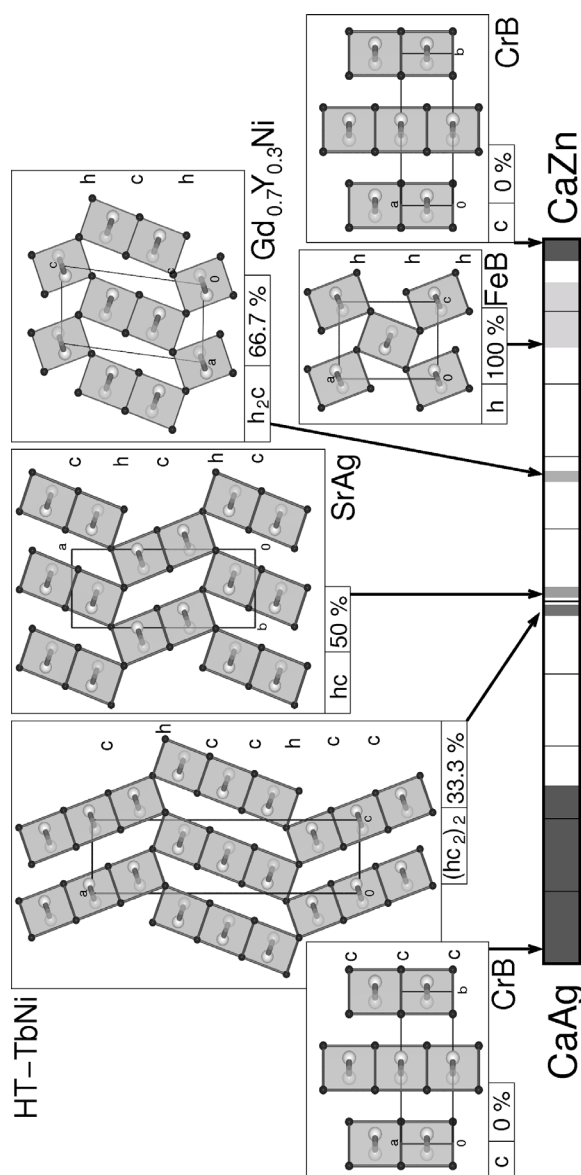


Abb. 2. Projektionen der Kristallstrukturen und Existenzbereich der gemischten Phasen  $\text{CaAg}_x\text{Zn}_{1-x}$  (Ag/Zn: graue große Kugeln; Ca: schwarze kleine Kugeln; Polyeder:  $[(\text{Ag}/\text{Zn})\text{Ca}_6]$ -Prismen, [39]).

turen der Reihe CaGe – CaGa – CaZn – CaAg näher diskutiert.

**HT-TbNi-Typ:** Bei weiter erhöhten Zn-Gehalten tritt bei  $\text{CaAg}_{0.52}\text{Zn}_{0.48}$  ( $\text{VE}/M = 3.48$ ), d.h. wenig oberhalb des Ag:Zn-Verhältnisses von 1:1, der HT-TbNi-Typ auf. In dieser Struktur, die neben der Hochtemperaturform von TbNi auch von  $\text{CaCu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$  und  $\text{CaCu}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}$  [17] sowie von  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ag}$  im

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindungen  $\text{CaAg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}$  ( $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Ni}$ -Typ),  $\text{CaAg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}$  und  $\text{CaAg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}$  (FeB-Typ).

Atome	Abst.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Hfk.	CN	
Ca(1)	- <i>M</i> (1)	319.7(1)	2×	Ca(2)	- <i>M</i> (2)	318.9(1)		Ca(3)	- <i>M</i> (1)	319.9(1)		
	- <i>M</i> (3)	320.0(1)	2×		- <i>M</i> (1)	320.5(1)	2×		- <i>M</i> (2)	320.2(1)	2×	
	- <i>M</i> (1)	321.0(1)			- <i>M</i> (2)	320.7(1)	2×		- <i>M</i> (3)	321.2(1)	2×	
	- <i>M</i> (3)	321.5(1)			- <i>M</i> (3)	321.5(1)			- <i>M</i> (2)	321.4(1)		
	- <i>M</i> (1)	330.2(1)			- <i>M</i> (3)	330.4(1)			- <i>M</i> (2)	330.0(1)		
	- Ca(1)	389.3(2)	2×		- Ca(1)	391.0(1)	2×		- Ca(3)	390.5(2)	2×	
	- Ca(2)	391.0(1)	2×		- Ca(3)	395.6(1)	2×		- Ca(2)	395.6(1)	2×	
	- Ca(1)	401.8(2)	2×		- Ca(3)	396.2(1)	2×		- Ca(2)	396.2(1)	2×	
	- Ca(2)	420.1(2)			- Ca(1)	420.1(2)			- Ca(2)	424.1(2)		
	- Ca(3)	424.2(2)			- Ca(3)	424.1(2)			- Ca(1)	424.2(2)		
	- Ca(1)	448.5(1)	2×	7+6(+4)	- Ca(2)	448.5(1)	2×	7+6(+4)	- Ca(3)	448.5(1)	2×	7+6(+4)
<i>M</i> (1)	- <i>M</i> (3)	271.8(1)	2×	<i>M</i> (2)	- <i>M</i> (2)	271.9(1)	2×	<i>M</i> (3)	- <i>M</i> (1)	271.8(1)	2×	
	- Ca(1)	319.7(1)	2×		- Ca(2)	318.9(1)			- Ca(1)	320.0(1)	2×	
	- Ca(3)	319.9(1)			- Ca(3)	320.2(1)	2×		- Ca(3)	321.2(1)	2×	
	- Ca(2)	320.5(1)	2×		- Ca(2)	320.7(1)	2×		- Ca(2)	321.5(1)		
	- Ca(1)	321.0(1)			- Ca(3)	321.4(1)			- Ca(1)	321.5(1)		
	- Ca(1)	330.2(1)		2+7	- Ca(3)	330.0(1)		2+7	- Ca(2)	330.4(1)		2+7
Ca(1)	- <i>M</i> (1)	320.7(3)		<i>M</i> (1)	- <i>M</i> (1)	267.4(2)	2×					
	- <i>M</i> (1)	321.5(2)	2×		- Ca(1)	320.7(3)						
	- <i>M</i> (1)	322.2(3)	2×		- Ca(1)	321.5(2)	2×					
	- <i>M</i> (1)	322.4(3)			- Ca(1)	322.2(3)	2×					
	- <i>M</i> (1)	331.1(3)			- Ca(1)	322.4(3)						
	- Ca(1)	391.7(3)	2×		- Ca(1)	331.1(3)		2+7				
	- Ca(1)	394.7(3)	4×									
	- Ca(1)	432.0(4)	2×									
	- Ca(1)	443.1(5)	2×	7+6(+4)								
Ca(1)	- <i>M</i> (1)	319.7(1)		<i>M</i> (1)	- <i>M</i> (1)	265.4(1)	2×					
	- <i>M</i> (1)	321.1(1)	2×		- Ca(1)	319.7(1)						
	- <i>M</i> (1)	322.0(1)	2×		- Ca(1)	321.1(1)	2×					
	- <i>M</i> (1)	322.4(1)			- Ca(1)	322.0(3)	2×					
	- <i>M</i> (1)	331.7(2)			- Ca(1)	322.4(1)						
	- Ca(1)	390.5(2)	2×		- Ca(1)	331.7(2)		2+7				
	- Ca(1)	394.3(1)	4×									
	- Ca(1)	432.4(2)	2×									
	- Ca(1)	441.0(2)	2×	7+6(+4)								

Bereich von  $x = 0.39-0.25$  [23] gebildet wird, folgt auf jeweils drei wie im CrB-Typ identisch übereinander angeordnete  $M$ -Ketten eine FeB-analoge Verkippung ( $(hc_2)_2$ -Anordnung, 33.3 % Hexagonalität; Abb. 2). Das Ag : Zn-Verhältnis der drei  $M$ -Lagen differiert zwar nur wenig, die zentrale  $M(2)$ -Position im CrB-analogen Bereich der Struktur ist jedoch in Übereinstimmung mit der Strukturfolge in der Reihe  $\text{CaAg}_x\text{Zn}_{1-x}$  etwas Silber-reicher als die Lagen  $M(1)$  und  $M(3)$ . Die  $M$ - $M$ -Abstände sind gegenüber den Ag-reichen Vertretern des CrB-Typs weiter verkürzt und betragen  $277.2/277.3$  pm (s. Tab. 4 sowie Diskussion unten).

**SrAg-Typ:** Im SrAg-Typ (Abb. 2 Mitte), der für  $\text{CaAg}_{0.48}\text{Zn}_{0.52}$  ( $\text{VE}/M = 3.52$ ), d.h. wenig unterhalb des Ag : Zn-Verhältnisses von 1 : 1 folgt, sind je-

weils nur zwei Ketten identisch übereinander gestapelt. Die  $a$ -Achse ist entsprechend gegenüber dem HT-TbNi-Typ verkleinert. Die Jagodzinski-Bezeichnung der Kettenstapelfolge ist damit  $(hc)_2$ , die Hexagonalität beträgt 50 %. Der SrAg-Typ ist auch in der Reihe  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ag}$  ausgehend von SrAg bis zu einer Grenzzusammensetzung von  $\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{Ag}$  stabil [23]. Die  $M$ - $M$ -Abstände verkürzen sich weiter auf 274.8 pm (Tab. 4), die  $M$ -Koordination bleibt mit  $7 + 2$  wieder unverändert.

**$\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Ni}$ -Typ:** Bei einem Ag : Zn-Verhältnis von 1 : 2 ( $\text{CaAg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}$ ,  $\text{VE}/M = 3.67$ ) tritt der monokline  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Ni}$ -Typ auf ( $h_2c$ -Stapelfolge, 66.7 % Hexagonalität), in dem isolierte Prismenketten (wie im FeB-Typ, s.u.) mit Doppelketten (wie im SrAg-Typ, s.o.) abwechseln (Abb. 2). Mit 271.8/271.9 pm





der Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen diskutieren (s. u.).

Wie bei den Strukturbeschreibungen bereits erwähnt, fallen die  $M$ - $M$ -Bindungslängen (Abb. 3, helle Kreise) mit steigendem Zn-Gehalt bereits im CrB-Typ deutlich stärker als die metallischen Radien von Ag und Zn erwarten lassen. Mit Erhöhung des Anteils hexagonaler Stapelfolgen liegen die Bindungslängen zusätzlich jeweils nochmals unterhalb der gestrichelt eingezeichneten Geraden zwischen den beiden Endgliedern CaAg und CaZn mit 0% Hexagonalität. Die Bindungslängen verlaufen dabei umgekehrt proportional zu den Prismenhöhen: Die als graue Rechtecke in Abbildung 3 eingetragenen absoluten Höhen  $w$  steigen mit der Hexagonalität kontinuierlich von 405.2 pm in CaAg bis auf 432.4 pm in  $\text{CaAg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}$  und sind in CaZn mit 420.2 pm wieder reduziert.

#### Chemische Bindung und elektronische Strukturen

Zur Untersuchung der chemischen Bindung wurden die Bandstrukturen der binären Randverbindungen des Schnittes, CaAg und CaZn, sowie der hypothetischen FeB-Variante von CaZn auf DFT FP-LAPW-Niveau berechnet (Details s. Experimenteller Teil sowie Tab. 6). Die totalen (tDOS; jeweils oben) und die partiellen Ag/Zn-Zustandsdichten (pDOS; jeweils unten, nach Drehimpulsquantenzahl separiert) sind für die drei Verbindungen in Abbildung 4 zusammengestellt. In allen Fällen handelt es sich um Metalle mit hohen Zustandsdichten am Fermi-Niveau. In CaAg liegen die Hauptanteile der Ag- $d$ -Zustände (gestrichelte Linien in Abb. 4) energetisch mit  $-5.8$  bis  $-3.5$  eV relativ zu  $E_F$  so hoch, dass es zu einer nicht unerheblichen Mischung mit Ag- $s$ -Zuständen (grau unterlegt) kommt, die über den gesamten Valenzband-Bereich von *ca.*  $-5.5$  eV bis etwas über das Fermi-Niveau verlaufen. Die Phasenbreite des CrB-Typs reicht bis 24% Zn (d. h. 3.24 VE/M, schwarzer Balken oberhalb  $E_F$  in Abb. 4 oben), und die Elektronenzahl erreicht damit ein lokales Minimum der totalen Zustandsdichte. In den beiden Zn-Verbindungen liegen die Zn- $d$ -Zustände dagegen mit  $-7$  eV sehr tief und sind insgesamt an der Bindung nicht wesentlich beteiligt. Zn- $s$ - und Zn- $p$ -Zustände sind erwartungsgemäß stärker separiert als die entsprechenden partiellen Ag-Zustände in CaAg. Die tDOS's der beiden berechneten Modifikationen von CaZn unterscheiden sich nur

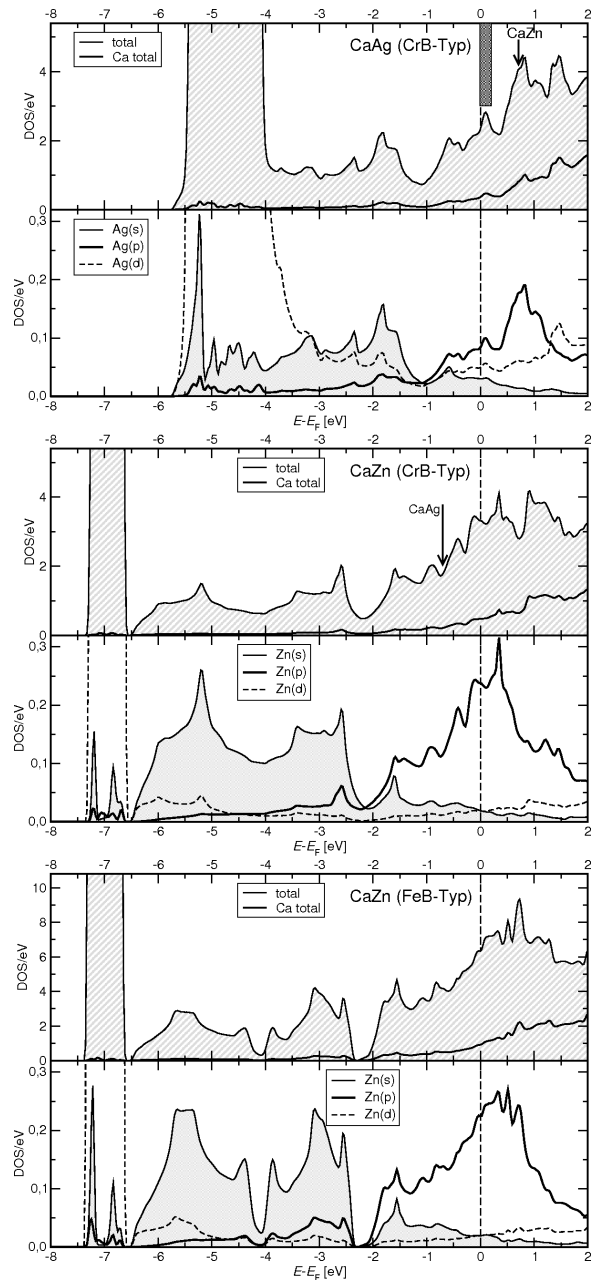


Abb. 4. Berechnete totale (tDOS) (jeweils oben) und partielle (pDOS) Ag/Zn-Zustandsdichten in CaAg (oben), CaZn (CrB-Typ) und CaZn (FeB-Typ) zwischen  $-8$  und  $+2$  eV relativ zur Fermi-Energie  $E_F$ .

wenig, auch der Unterschied in den berechneten Gesamtenergien beträgt lediglich 0.5 kJ/mol. Die Zn-Zn-Bindung in der CrB-Variante von CaZn ist zwar etwas länger als die im FeB-Typ, die Höhen der bindungs-



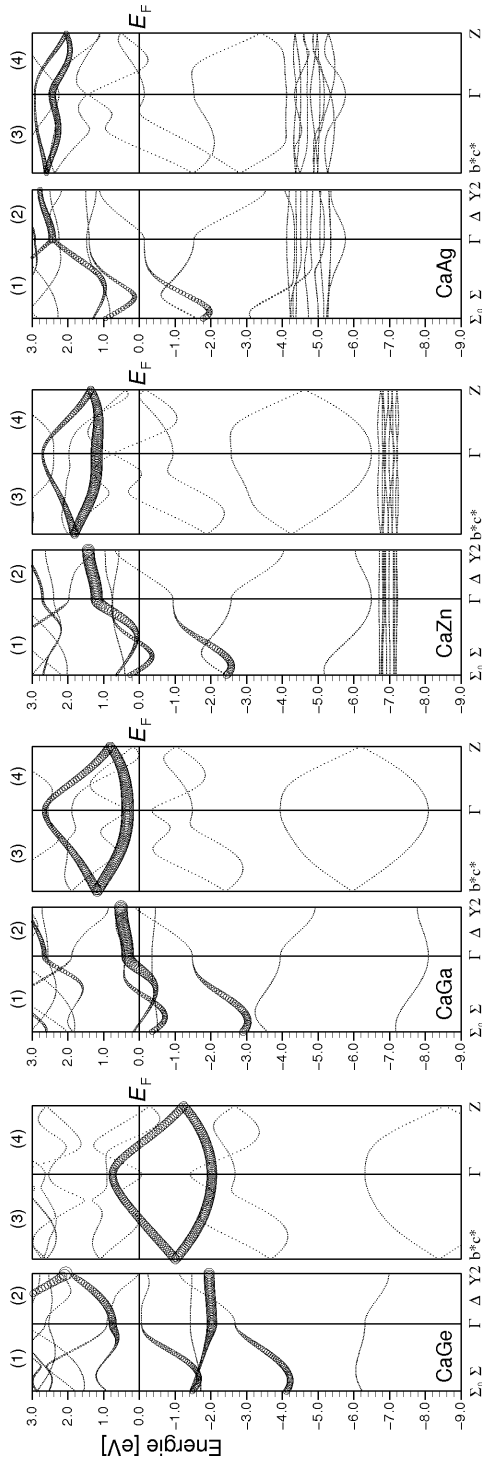


Abb. 6. Vergleich der berechneten Bandstrukturen der isotypen Monometallide CaGe, CaGa, CaZn und CaAg entlang ausgewählter  $k$ -Pfade (s. Abb. 5). *fatband*-Darstellungen der Ge/Ga/Zn/Ag- $p_x$ -Anteile senkrecht zur Kettenrichtung.

In Abbildung 6 sind die Bandstrukturen der vier Verbindungen CaGe, CaGa, CaZn und CaAg entlang ausgewählter Richtungen im  $k$ -Raum dargestellt. Details zur Wahl des  $k$ -Pfad im CrB-Typ finden sich in [9] und [23] sowie in Abbildung 5. Die vier Abschnitte der zwei Pfade sind so gewählt, dass der Abschnitt (1) die Wechselwirkung senkrecht zu den Kettenebenen ( $a$ , Prismenhöhen  $w$ ) und der Abschnitt (2) die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten in einer Ebene wiedergibt ( $a^* \rightarrow 0 \rightarrow b^*$  bzw.  $\Sigma_0 \rightarrow \Gamma \rightarrow Y_2$ ). In diesen beiden Abschnitten sind die Bänder nicht gefaltet. Die Bandabschnitte (3) und (4) zeigen dagegen die chemische Bindung innerhalb der Kettenebene; in beiden Abschnitten sind die Bänder wegen der  $C$ -Zentrierung der Elementarzelle gefaltet. Der Abschnitt (3) fällt dabei etwa mit den  $M$ - $M$ -Bindungen zusammen, der Weg (4) ( $\Gamma \rightarrow Z$ ) entspricht der Richtung der  $M$ -Ketten und bestimmt die Basis  $s$  der trigonalen Prismen. Die Abbildung 6 zeigt die Bandstrukturen in *fatband* Darstellungen der  $M - p_x$ -Anteile, so dass insbesondere der  $\pi$ -Anteil der Bindung innerhalb der Zick-Zack-Kette deutlich wird. Für CaGe zeigt der Verlauf der Bänder in (1) und (2), dass keine bindenden Wechselwirkungen senkrecht zur Kettenebene und zwischen den Ketten einer Ebene vorliegen. Die Bandverläufe in (3) und (4) zeigen, dass neben den beiden Einfachbindungen (zwei Ge- $p_{y,z}$ -Bänder unter  $E_F$ )  $\pi$ -bindende Anteile vorliegen (partiell depopulierte  $p_x$ -Bänder mit  $\pi^*$ -Charakteristik). Entsprechend der fast vollständigen Population der  $p_x$ -Zustände sind die  $[M\text{Ca}_6]$ -Prismen gestreckt (CrB-I-Typ). In CaGa (VE/M = 3) verlaufen die  $p_x$ -Bänder in den Bereichen (3) und (4) oberhalb  $E_F$ , die Bindung innerhalb der Ketten enthält keine  $\pi$ -Anteile mehr; die Einfachbindung wird durch die beiden Ga- $p_{y,z}$ -Bänder unter  $E_F$  deutlich. Die Bandverläufe im Abschnitt (1) entsprechen Wechselwirkungen zwischen den identisch übereinander gestapelten Ketten, an denen  $M - p_x$ -Zustände wesentlich beteiligt sind. In Übereinstimmung hiermit sind die Prismen im Vergleich zu CaGe gestaucht, da sowohl die Höhe  $w$  kleiner, als auch die Basiskante  $s$  wegen der etwas schwächeren  $M$ - $M$ -Bindung größer ist. Die Unterschiede zwischen den Bandstrukturen von CaGa und CaZn sind – wie auch die zwischen den kristallographischen Parametern – gering. Die Zn-Zn-Bindung ist durch die partielle Depopulation bindender Zustände bei (3) leicht geschwächt, der Gitterparameter  $c$  und  $d_{M-M}$  verlängern sich nur um we-

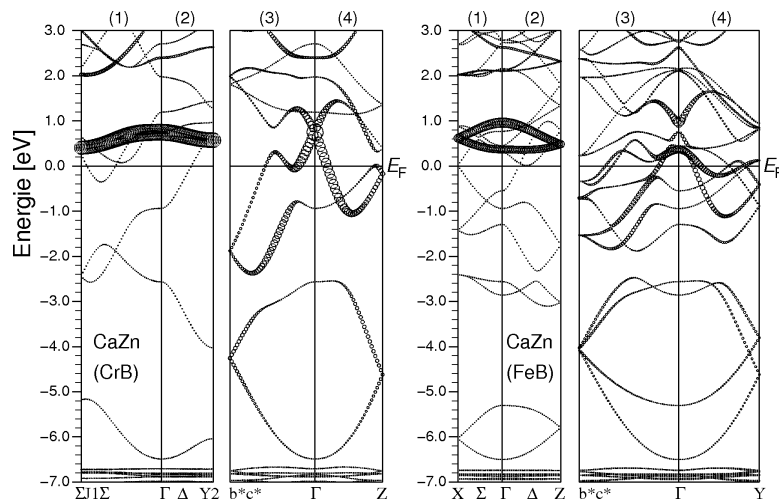


Abb. 7. Vergleich der berechneten Bandstrukturen von CaZn in der CrB- (links) bzw. FeB-Struktur (rechts) entlang ausgewählter  $k$ -Pfade (s. Abb. 5 sowie [23]). *fatband*-Darstellungen der Zn- $p$ -Anteile in Kettenrichtung.

nige pm. Die  $a$ -Gitterkonstante ist im Rahmen der Fehler identisch. In CaAg (Abb. 6 rechts) bestehen dagegen gemäß dem Bandverlauf bei (1) keine bindenden Wechselwirkungen senkrecht zu den Kettenebenen. Bedingt durch die annähernd vollständige Depopulation der  $M - p_x$  Zustände fällt die Prismenhöhe auf 405 pm (CaZn: 420 pm),  $w$  wird vergleichsweise klein. Die Ag-Ag-Bindung wird durch die  $sp^2$ -Hybridisierung und die Beteiligung von Ag- $d$ -Zuständen möglich (Bandverläufe bei (3), s. a. [23]). Die entsprechenden Hybridzustände sind entlang der  $M$ - $M$ -Bindungen orientiert und zeigen keine bindenden Wechselwirkungen entlang der  $c$ -Richtung (Abschnitt (4)), die Basis der trigonalen Prismen ist entsprechend auf 464 pm (CaZn: 444 pm) aufgeweitet. Diese Verkürzung der Prismenhöhen  $w$  bei gleichzeitiger Vergrößerung der Basis  $s$  bedingt die insgesamt stark gestauchten Prismen (CrB-II-Typ) in den elektronenarmen Übergangsmetall-Metalliden dieser Strukturfamilie.

Ein Vergleich der Bandstrukturen zwischen den Grenzstrukturen von CrB- und FeB-Typ der Stapelvarianten mit  $M$ -Zick-Zack-Ketten wird am Beispiel von CaZn (CrB-Typ, bzw. FeB-Typ auf Basis der kristallographischen Daten von  $\text{CaAg}_{0,06}\text{Zn}_{0,94}$ ) möglich. Hierzu können die strukturellen Gemeinsamkeiten der beiden Strukturtypen herangezogen werden: Die Richtung der Zn-Ketten fällt im CrB-Typ mit der  $c$ -, im FeB-Typ mit der  $b$ -Achse zusammen (Abb. 5 oben). Die Kettenebene liegt im CrB-Typ in der  $b$ - $c$ -Ebene, im FeB-Typ ist sie *ca.*  $20^\circ$  gegen diese Ebene verkippt. Die Ketten sind in beiden Strukturen in  $a$ -Richtung

zwar identisch übereinander angeordnet, diese Achse ist im FeB-Typ jedoch fast doppelt so groß wie im CrB-Typ. Die jeweils zwei Ketten pro Elementarzelle ( $Z = 4$ ) folgen in beiden Strukturtypen um  $\frac{1}{2}$  in der  $b$ - bzw.  $c$ -Richtung versetzt auf der Höhe  $y = \frac{1}{2}$  bzw.  $y \approx \frac{1}{2}a$ . Diese Dimensionen unterscheiden sich ebenfalls wiederum sehr deutlich in ihren Längen. Zum Vergleich der Bandstrukturen von CaZn im CrB- und FeB-Typ wurden wie für den CrB- auch für den FeB-Typ zwei  $k$ -Pfade mit insgesamt vier Abschnitten gewählt (s. Abb. 5 sowie [23]): Der erste beschreibt im ersten Abschnitt (1) wieder den Verlauf der Bänder senkrecht zur Kettenebene, im zweiten Teil (2) den quer zur Kettenrichtung ( $a^* \rightarrow 0 \rightarrow c^*$  bzw.  $X \rightarrow \Gamma \rightarrow Z$ ). Der zweite  $k$ -Pfad ist wieder so gewählt, dass der erste Abschnitt (3) etwa mit den Zn-Zn-Bindungen zusammenfällt, der zweite Abschnitt (4) ( $\Gamma \rightarrow Y$ ) entspricht der Richtung der Zn-Ketten. Da der CrB-Typ eine zentrierte Elementarzelle aufweist, ergeben sich für beide Strukturtypen unterschiedliche Brillouin-Zonen (schraffierte Bereiche bzw. fette Linien in Abb. 5). Die Brillouin-Zone des CrB-Typs ist doppelt so groß wie die des FeB-Typs, und damit ist im CrB-Typ generell die Zahl der Bänder nur halb so groß wie im FeB-Typ. In den Bereichen (1) und (2) sind die Bänder in FeB gegenüber denen in CrB gefaltet, in den Abschnitten (3) und (4) sind sie verdoppelt. Nach Berücksichtigung dieser Unterschiede ergeben sich deutliche Gemeinsamkeiten zwischen den beiden elektronischen Strukturen von CaZn, die in Abbildung 7 in Zn- $p_z$  (CrB) bzw.  $-p_y$  (FeB) *fatband* Darstellung abgebildet sind. Insbesondere in der Bindungsrichtung (3), aber auch

in der Kettenrichtung (4) stimmen Zahl und Verlauf der Bänder gut überein. Auch die dem  $k$ -Pfad bei (4) entsprechenden Gitterkonstanten von 444.1 pm ( $c$  von CrB) bzw. 441.0 pm ( $b$  von FeB) und die Zn-Zn-Bindungslängen (für den Bereich (3)) sind direkt vergleichbar. Im  $k$ -Pfadbereich (1), der mit der Prismenhöhe zusammenfällt, zeigt die CrB-Variante ein partiell depopuliertes  $\text{Zn-}p_x$ -artiges Band, während bei der FeB-Variante in diesem Bereich keine Bandkreuzungen mit dem Fermi-Niveau auftreten. Dies vermag die vergrößerte Prismenhöhe des FeB-Typs und damit die in der Reihe  $\text{CaAg}_x\text{Zn}_{1-x}$  mit der Hexagonalität stetig steigende Prismenhöhe  $w$  zu erklären. Detaillierte Analysen von Bandstrukturen der Stapelvarianten zwischen dem CrB- und dem FeB-Typ sind wegen der Größe der Elementarzellen nicht möglich. Die Zustandsdichten alleine sind, wie bereits der Vergleich der beiden Strukturvarianten von CaZn zeigt, wenig aufschlussreich.

#### Strukturfeld polarer intermetallischer 1 : 1-Verbindungen AM

Die hier untersuchte Verbindungsreihe CaAg – CaZn und vergleichbare Systeme wie CaCu – CaZn [17, 35], CaCu – CaGa [13], CaCu – CaGe [13] oder SrAu – SrCd [33, 34] einerseits sowie die Reihen CaAg – SrAg – BaAg [23] oder CaCu – CaAg [17] andererseits zeigen, dass nur im Bereich zwischen 3 und 4 VE/ $M$  neben dem CrB- und dem FeB-Typ – abhängig von elektronischen und geometrischen Faktoren – Stapelvarianten zwischen diesen beiden Strukturen auftreten. Ein allgemeines Strukturfeld sollte daher als strukturbestimmende Faktoren einerseits die Valenzelektronenzahl (VE/ $M$ ) und andererseits das Radienverhältnis  $r_M/r_A$  berücksichtigen. Für letztere

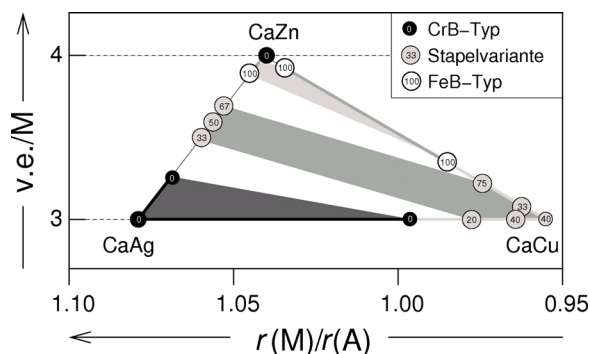
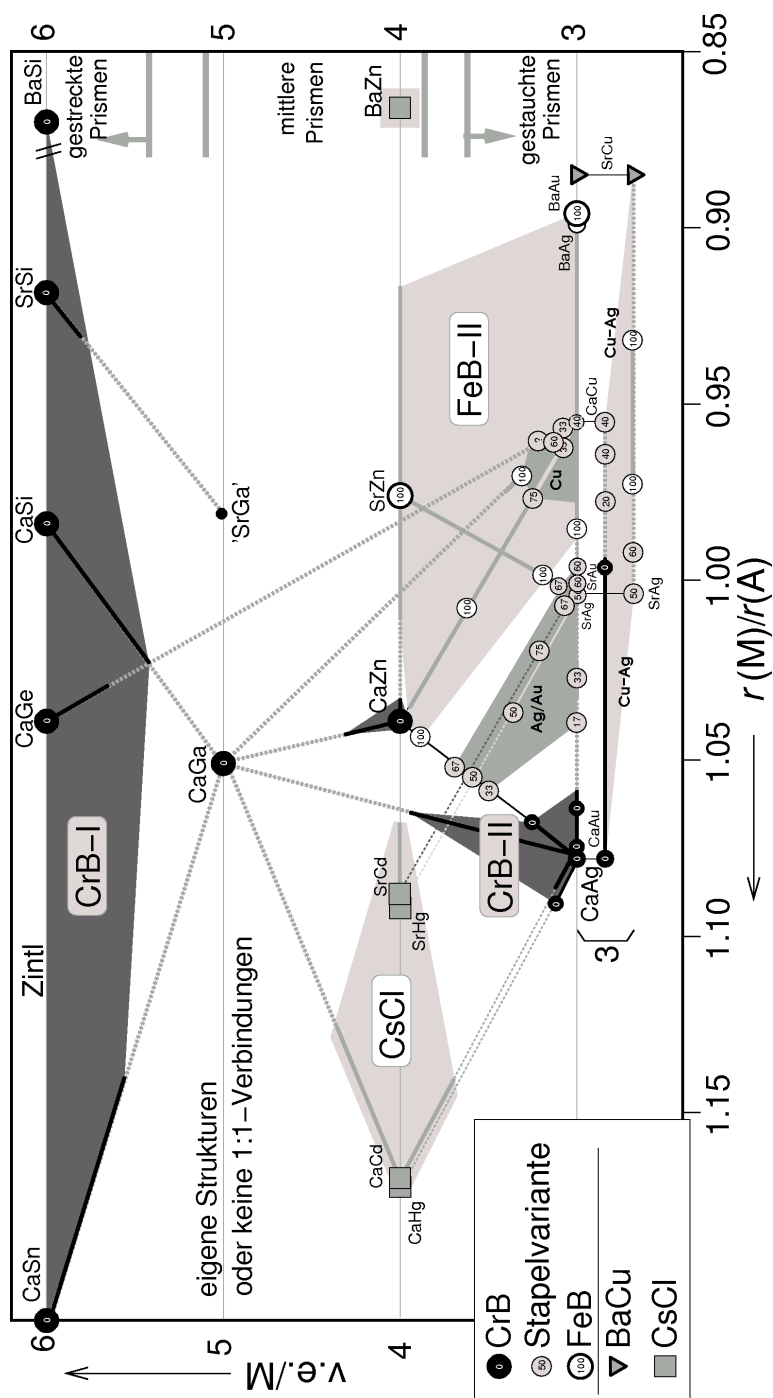


Abb. 8. Strukturfeld des ternären Systems CaAg – CaCu – CaZn.

wurden in bewährter Weise [36] die Kationen-Radien für  $A^{2+}$  nach Shannon [37] und für  $M$  die metallischen Radien für die Koordinationszahl 12 nach Gschneider/Waber [38] verwendet. In einem Ausschnitt des Gesamtstrukturfelds (Abb. 9) ist in Abbildung 8 zunächst der Bereich der Ca-Verbindungen mit Cu, Ag und Zn gezeigt. Schwarze Punkte und Linien symbolisieren den CrB-Typ, weisse Punkte und hellgrau Linien den FeB-Typ. Die Strukturen mit Stapelfolgen dazwischen sind unter Angabe der prozentualen Hexagonalität als graue Kreise gekennzeichnet. Nur bei kleinen Valenzelektronenzahlen und großen Radienverhältnissen liegt der CrB-II-Typ mit gestauchten Prismen vor. Mit fallendem Radienverhältnis (z. B. von CaAg nach CaCu, oder auch von CaAg über SrAg nach BaAg) steigt die Hexagonalität. Die Strukturchemie der Schnitte von CaAg nach CaZn und von CaCu nach CaZn zeigt, dass unabhängig vom Radienverhältnis die Hexagonalität zudem mit der Valenzelektronenkonzentration steigt, kurz unterhalb von  $\text{VE}/M = 4$  jedoch der CrB-Typ mit 0 % Hexagonalität wieder stabiler wird. Das vollständige Strukturfeld der Erdalkalimetall-Monometallide in Abbildung 9 zeigt die Existenzbereiche der vier wichtigsten Strukturtypen und ihrer Untergruppen (gestreckte/gestauchte Prismen; I/II). Während der CrB-I-Typ mit gestreckten Prismen bei  $\text{VE}/M$  von 6 unabhängig vom Radienverhältnis dominiert (dunkelgrauer Bereich), treten Metallid-Zick-Zack-Ketten bei binären Trieliden nur für CaGa auf [9]. Bei  $\text{VE}/M = 4$  kristallisieren die Cadmide und Merkuride mit sehr großem, und BaZn mit sehr kleinem  $r_M/r_A$  im CsCl- bzw.  $\beta$ -Messing-Typ. Nur in einem sehr kleinen Bereich um CaZn ist der CrB-Typ stabil. Gemischte Erdalkalimetall-Zinkide um SrZn (graue breite Linie) bilden dagegen den FeB-Typ. Erst deutlich unterhalb von vier Valenzelektronen und hier auch nur in einem engen Radienbereich zwischen 1.05 und 0.95 (mittelgrauer Bereich in Abb. 9) treten, experimentell ausgehend von SrAg/SrAu und CaCu, Stapelvarianten auf, wobei sich der Anteil identischer (CrB) und verkippter (FeB)  $M$ -Ketten in die oben für das Dreieck CaAg – CaCu – CaZn beschriebenen Trends einfügt: Vom CrB-Typ (kleiner Bereich um CaAg/CaAu, unten links) zum FeB-Typ (breites Gebiet etwa rechts der Verbindungslinie CaCu – CaZn) steigt auf allen untersuchten Schnitten die Hexagonalität. Eine vollständige Separation insbesondere der Stapelvarianten gelingt in diesem einfachen Strukturfeld jedoch nicht, da – wie



oben erwähnt – Faktoren wie die  $d$ -Orbitalbeteiligung oder das Ausmaß der  $sp$ -Mischung strukturbestimmend sind, die mit einfachen Größen wie Radien oder Valenzelektronenzahlen nicht erfasst werden können.

*Dank*

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Adolf-Messer-Stiftung für die großzügige finanzielle Unterstützung.

- [1] E. Hellner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 261, 226.
- [2] G. Rocktäschel, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 231.
- [3] P. Eckerlin, H. J. Meyer, E. Wölfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 281, 322.
- [4] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1967**, 22b, 103.
- [5] F. Merlo, M. L. Fornasini, *J. Less-Common Met.* **1967**, 13, 603.
- [6] A. Currao, J. Curda, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 85.
- [7] W. Rieger, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 919.
- [8] O. Bisi, L. Braicovich, C. Carbone, I. Lindau, A. Iandelli, G. Olcese, A. Palenzona, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 10194.
- [9] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2009**, 469, 89.
- [10] J. Evers, A. Weiss, *Solid State Commun.* **1975**, 17, 41.
- [11] Q.-X. Xie, R. Nesper, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, 218, 291.
- [12] J.-T. Zhao, D. Seo, J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **2002**, 334, 110.
- [13] F. Merlo, M. L. Fornasini, *J. Less-Common Met.* **1986**, 119, 45.
- [14] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 338.
- [15] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 804.
- [16] M. L. Fornasini, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1981**, 79, 111.
- [17] F. Merlo, M. L. Fornasini, *J. Less-Common Met.* **1985**, 109, 135.
- [18] D. Hohnke, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 572.
- [19] E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 2813.
- [20] K. Klepp, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 495.
- [21] K. Klepp, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 774.
- [22] K. Klepp, E. Parthé, *J. Less-Common Met.* **1982**, 85, 181.
- [23] W. Harms, F. Burggraf, M. Daub, I. Dürr, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 643, 2255.
- [24] F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1982**, 86, 241.
- [25] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY, Program to standardize structure data, Universität Genf, Genf (Schweiz), **1986**.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1997**.
- [27] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 420945 ( $\text{CaAg}$ ), 420946 ( $\text{CaAg}_{0.05}\text{Zn}_{0.94}$ ), 420947 ( $\text{CaAg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}$ ), 420948 ( $\text{CaAg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}$ ), 420949 ( $\text{CaAg}_{0.48}\text{Zn}_{0.52}$ ), 420950 ( $\text{CaAg}_{0.52}\text{Zn}_{0.48}$ ) und 420951 ( $\text{CaAg}_{0.76}\text{Zn}_{0.24}$ ) angefordert werden. E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de.
- [28] F. Merlo, M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 500.
- [29] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, TU Wien, Wien (Österreich), ISBN3-9501031-1-2, **2006**.
- [31] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. International Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, Oxford **1994**.
- [32] H. Jagodzinski, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 17.
- [33] W. Harms, I. Dürr, M. Daub, C. Röhr, *J. Solid State Chem.*, eingereicht.
- [34] W. Harms, I. Dürr, M. Daub, C. Röhr, in *16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, Dresden, **2008**, 241.
- [35] F. Merlo, M. L. Fornasini, *J. Less-Common Met.* **1986**, 133, 225.
- [36] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 177.
- [37] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [38] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley Interscience, **1972**.
- [39] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 188.
- [40] X-SHAPE (version 1.01), Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland), **2005**.