



Doctoral Thesis

Synthese, Strukturen und Eigenschaften neuer mehrkomponentiger Silicide und Germanide der Seltenerdmetalle

Author(s):

Kubata, Christof Maximilian

Publication Date:

2004

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004831055> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Dissertation ETH Nr. 15577

**Synthese, Strukturen und Eigenschaften
neuer mehrkomponentiger Silicide und Germanide
der Seltenerdmetalle**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Christof Maximilian Kubata

Dipl. Chem., Justus Liebig-Universität Giessen (D)

geboren am 28. Mai 1970

deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R. Nesper, Referent

Prof. Dr. A. Togni, Korreferent

Zürich 2004

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, Strukturaufklärung und Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von binären und ternären Germaniden und Siliciden der Seltenerdmetalle. Der grösste Teil der Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung der ternären Systeme Eu/Mg/X (X = Ge, Si) und Yb/Mg/Si. Ein wichtiges Ziel war es, weitere Einblicke hinsichtlich der strukturbestimmenden Faktoren auf dem Gebiet der Festkörperchemie zu erhalten. Deshalb sollten die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Zintl-Anionen mit verschiedenen Kationen sowie deren strukturellen Veränderungen durch Variation der Valenzelektronenzahl (Übergang $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{2+/3+}$) untersucht werden.

Im Mittelpunkt des Interesses stand vor allem der strukturdirigierende Einfluss des Magnesiums. Ein charakteristisches Strukturmerkmal der ternären EA/Mg-Germanide und -Silicide (EA = Ba, Ca, Sr) besteht darin, dass die Magnesiumatome zumeist die isolierten $[\text{X}^4]$ -Ionen und die hochgeladenen Endgruppen der Zintl-Anionen koordinieren. Daher kann qualitativ ein funktioneller Zusammenhang zwischen dem Magnesiumgehalt und der Häufigkeit der Bildung von Endgruppen und isolierten Einheiten hergestellt werden. Es lag daher nahe, die Untersuchungen auf Systeme mit Seltenerdmetallen zu erweitern, um das Verhalten des Magnesiums in Gegenwart eines typisch zweiwertigen Metalls (z. B. Europium) und einem Metall (z. B. Ytterbium), welches in Festkörpern sowohl zwei- und/oder dreiwertig vorliegen kann, zu untersuchen.

Die genaue Analyse des bisher bekannten, umfangreichen strukturellen und theoretischen Materials ermöglicht es, einige *Kriterien* abzuleiten, denen im Rahmen der Zintl-Phasen eine übergreifende Bedeutung zuzukommen scheint:

1. Grosse Kationen bilden trigonale Prismen aus, die von X zentriert werden und X–X–X-Bindungswinkel nahe 120° fördern.
2. Grosse Kationen umgeben verbrückende Teile der Zintl-Anionen.

3. Hochgeladene Endgruppen werden von kleinen, gleich- oder höhergeladenen Kationen koordiniert, weil diese ein stärkeres elektrisches Feld erzeugen.
4. X–X-Bindungen in trans-Konformation sind quadratisch planar von grossen Kationen umgeben, so dass in transverknüpften Systemen die typische trigonal prismatische Anordnung der X-Zentren resultiert.
5. Die trigonal prismatische Koordination der X-Zentren wird in einer cis-Konformation bedingt durch den Austausch von zwei grossen gegen kleine, stärker polarisierende Kationen wie beispielsweise Li^+ und Mg^{2+} gestört.
6. Die Zintl-Anionen sind häufig komplett planar oder enthalten zumindest planare Teilbereiche und zwar umso mehr je höher sie geladen sind.
7. Planare X-Einheiten sind in der Regel ekliptisch gestapelt, wobei in Stapelrichtung kovalente Wechselwirkungen auftreten.
8. Zintl-Phasen wie unter 6. und 7. zeigen eine stark anisotrope bzw. niederdimensionale metallische Leitfähigkeit in Stapelrichtung der Zintl-Anionen.

Im Verlauf der experimentellen Untersuchungen konnte eine Palette neuer Zintl-Phasen dargestellt und charakterisiert werden. Die beeindruckende strukturelle Vielfalt dieser Substanzklasse wird dabei vor allem durch die neuartigen Eu/Mg/X-Phasen untermauert, deren Anionenteilstrukturen sich ausgehend von isolierten $[\text{X}^{4-}]$ -Einheiten über Ringe bis hin zu dreidimensionalen Ketten erstrecken (Tab. 0.1). In den Siliciumteilstrukturen der Yb/Mg/Si-Phasen liegen hingegen nur isolierte Siliciumatome ($\text{Yb}_{1-x}\text{Mg}_{1+x}\text{Si}$) oder Si_2 -Hanteln (Yb_2MgSi_2 , $\text{Yb}_7\text{Mg}_3\text{Si}_8$) vor. Das bereits vorhandene Datenmaterial für Zintl-Phasen des Germaniums und Siliciums konnte somit in interessanter Weise erweitert und topologische Beziehungen zwischen den verschiedenen Strukturen hergestellt werden.

Tab. 0.1: Die neuartigen Phasen in den ternären Systemen Eu/Mg/X (X = Ge, Si).

Phase	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Art der Zintl-Anionen
Eu₃Ge₅	<i>Cmcm</i>	9.769(1)	7.971(1)	9.851(1)	isolierte Ge ₅ -Cluster
Eu_{2,47}Mg_{11,53}Ge₇	<i>P6₃/m</i>	11.093(1)	11.093(1)	4.351(1)	isolierte [Ge ⁴⁺]
Eu_{8-x}Mg_{16+x}Ge₁₂ (x = 0.02)	<i>P $\bar{6}$ 2m</i>	14.793(1)	14.793(1)	4.452(1)	isolierte [Ge ⁴⁺]
Eu_{5+x}Mg_{18-x}Ge₁₃ (x = 0.09)	<i>P $\bar{6}$ 2m</i>	14.519(1)	14.519(1)	4.389(1)	isolierte [Ge ⁴⁺], Ge ₄ -Sterne
Eu₃Mg₅Ge₅	<i>Pnma</i>	14.484(1)	4.538(1)	18.490(1)	isolierte [Ge ⁴⁺], Ge ₃ -Ketten
Eu_{2-x}Mg_{2-y}Ge₃ (x = 0; y = 0.56)	<i>Cmcm</i>	4.611(1)	19.559(4)	7.195(2)	isolierte [Ge ⁴⁺], 1D- Ge-Ketten in cis-trans Konformation
Eu_{2-x}Mg_{2-y}Ge₃ (x = 0.11; y = 0.37)	<i>Cmcm</i>	4.626(1)	19.574(2)	7.167(1)	isolierte [Ge ⁴⁺], 1D- Ge-Ketten in cis-trans Konformation
EuMgGe₂	<i>Pnma</i>	14.395(4)	4.455(1)	11.514(4)	3D- unendlich verzweigte Ge-Ketten
Eu₃Mg₂Ge₆	<i>P $\bar{4}$ m2</i>	4.476(1)	4.476(1)	12.794(3)	3D- unendlich verzweigte Ge-Ketten
Eu_{5+x}Mg_{18-x}Si₁₃ (x = 0.11)	<i>P $\bar{6}$ 2m</i>	14.376(1)	14.376(1)	4.362(1)	isolierte [Si ⁴⁺], Si ₄ -Sterne
Eu₃Mg₅Si₅	<i>Pnma</i>	14.269(1)	4.502(1)	18.217(2)	isolierte [Si ⁴⁺], Si ₃ -Ketten
Eu₇Mg₈Si₁₄	<i>P6/mmm</i>	12.870(2)	12.870(2)	4.465(1)	isolierte [Si ⁴⁺], planarer [Si ₁₂ ²²⁻]-Cluster

Die neuen Phasen in den Systemen Eu/Mg/X (X = Ge, Si) zeigen die aufgezeigten Charakteristika (Punkte 1 - 8), und zwar sowohl hinsichtlich der Kationenfunktionen und ihrer dirigierenden Eigenschaften, als auch bezüglich der Koordination und der Konformation der Zintl-Anionen. Die koordinativen Präferenzen von Magnesium werden somit eindrucksvoll bestätigt. Dies ändert sich allerdings beim Übergang zum System Yb/Mg/Si. In den bislang bekannten Phasen übernimmt auch Ytterbium die Koordination der hochgeladenen Endgruppen. Es scheint in seinem Verhalten dem Magnesium sehr ähnlich zu sein und die Bildung kleiner Einheiten zu fördern.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der neuen ternären Phase **Eu_{5+x}Mg_{18-x}Si₁₃** (x = 0.11, 0.35, 2.67), dessen Kristallstruktur neben isolierten Siliciumatomen noch sternenförmige Si₄-Cluster aufweist. Durch intensive experimentelle und strukturelle Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Konformation der Si₄-Einheit vom Europiumgehalt der Phase abhängig ist, d.h. mit x = 0.11 liegt eine geometrische Anordnung ähnlich dem Carbonat-Ion (σ/π -gebunden) vor und bei x = 0.35 und 2.67 resultiert eine Situation wie in PCl₃ (σ -gebunden). Dieser Befund konnte durch Leitfähigkeitsmessungen an röntgenreinen Proben von Eu_{5+x}Mg_{18-x}Si₁₃ (x = 0.11) erarbeitet werden. Gemäss diesen Untersuchungen tritt im Temperaturbereich von -20 °C bis 10 °C ein $\pi \rightarrow \sigma$ -Übergang auf. Der Schmelzpunkt von Eu_{5+x}Mg_{18-x}Si₁₃ (x = 2.67) wurde mittels DTA-Experimenten zu ca. 1057 °C bestimmt. Diese Zusammensetzung ist offenbar die thermodynamisch stabilste in der Mischkristallreihe.

Mit **Eu₃Mg₂Ge₆** konnte eine neue interessante Zintl-Phase dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Ihre Kristallstruktur enthält das neue Zintl-Anion $^{10-}_\infty[\text{Ge}_6]$ mit einer unendlich verzweigten Kette, die sich aus senkrecht zueinander verlaufenden all-trans Ketten, die über Germaniumatome miteinander verbunden sind, zusammensetzt. Das Verknüpfungsmuster der Germaniumzentren entspricht dabei einem Ausschnitt aus der Anionenteilstruktur des α -ThSi₂-Strukturtyps. Die Beobachtung von diffuser Streuung in der [0kl]-Schicht zeigt das Auftreten von Stapelfehlern. Verschiedene Stapelfehlernordnungsmodelle werden entwickelt und diskutiert, wobei eine der Möglichkeiten eine gute qualitative Erklärung der diffusen Streuung und der beobachteten Restelektronendichte liefert.

Im Zuge der experimentellen Untersuchungen konnte die binäre Phase **YbSi_{1,4}** (*Cmcm*; $a = 4.159(1) \text{ \AA}$, $b = 23.510(5) \text{ \AA}$, $c = 3.775(1) \text{ \AA}$) erstmals dargestellt und deren Kristallstruktur durch Einkristall- und Pulveruntersuchungen bestimmt werden. Sie besteht aus Blöcken aus drei kondensierten trigonalen Yb₆-Prismenschichten, die abwechselnd entlang [100] um $\frac{1}{2}\bar{a}$ gegeneinander verschoben sind. Von den trigonalen Prismen sind $\frac{2}{3}$ vollständig und $\frac{1}{3}$ nur zu ~80% mit Silicium besetzt. Die Vollbesetzung der trigonalen Prismen führt dabei zu planaren all-trans Siliciumketten wie in YbSi. Da die Einkristalluntersuchungen zu wenig Information über die Ordnung der partiell besetzten Siliciumposition lieferten, wurden zusätzliche strukturelle Untersuchungen mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass YbSi_{1,4} in zwei unterschiedlichen Ordnungsvarianten vorliegen kann: YbSi_{1,4}-I entspricht einer doppelten Überstruktur der röntgenographisch ermittelten Zelle. In YbSi_{1,4}-II tritt die Struktur von YbSi_{1,4}-I in nahezu parallelen Domänen auf, die Besetzung der Prismen ist aber in den benachbarten Bereichen zueinander verschoben, so dass in diesem Fall letztlich eine inkommensurable Modulation resultiert.

Neben der Umsetzung von YbSi_{1,4} mit Magnesium wurde auch dessen thermisches Verhalten mittels DTA-Experimenten untersucht. Sie belegen, dass sich YbSi_{1,4} bei einer Temperatur von 1184 °C peritektisch zu YbSi und YbSi_{2-x} zersetzt. Infolge der thermischen Analyse sowie den experimentellen Ergebnissen wurde eine Korrektur des binären Phasendiagramms Yb/Si im Bereich zwischen 50 Atom-% und 60 Atom-% Silicium vorgenommen.

Abstract

This work reports on the synthesis, structural characterization and determination of the chemical and physical properties of binary and ternary germanides and silicides of the Rare Earth Metals (R). The major part deals with investigations of the ternary systems Eu/Mg/X (X = Ge, Si) and Yb/Mg/Si. An important aim of this work was to obtain a deeper insight into the structure-determining factors in solid state chemistry. Therefore, the different interactions of Zintl anions with various cations and the structural response on the variation of the valence electron number (transition $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{2+ / 3+}$) were investigated.

The main part of this study is focused on the structure-determining influence of magnesium. Systematic investigations of the ternary systems EA/Mg/X (EA = Ba, Ca, Sr; X = Ge, Si) have pointed out that a characteristic structural feature of the ternary EA/Mg-germanides and -silicides is the coordination of the formally highly charged terminal groups of Zintl anions and isolated species by the small and highly polarising Mg^{2+} cation. Thus, a functional relationship between the Mg content and the formation of these units can be anticipated. To analyze the behaviour of magnesium in combination with a typical divalent metal (e.g. Europium) or a metal, which can be divalent and/or trivalent in solids (e.g. Ytterbium), the investigations include systems containing rare earth metals.

The substantial structural and theoretical material now available in the field of Zintl-phases point at several characteristics that obviously have a predominant importance:

1. Large cations group into trigonal prisms, which are centered by X and have bond angles X–X–X close to 120° .
2. Large cations envelope bridging parts of Zintl anions.
3. Small cations of the same or a higher charge coordinate higher charged terminal groups of the Zintl anions or of isolated species, because they generate a stronger Coulomb field and thus introduce a better charge stabilization.

4. The center of the X–X bond in trans conformation is surrounded by a square of large cations, so that the typical trigonal prismatic arrangement of the X-centers results.
5. The typical trigonal prismatic coordination of the X centers in a cis conformation is perturbed if two large cations are substituted by small polarizing cations (e.g. Mg²⁺).
6. The Zintl anions are frequently planar or contain planar parts; this tendency increases with increasing negative charge.
7. In general, planar parts of different Zintl anions are eclipsically stacked with covalent interactions in the direction of the stacking.
8. If 6. and 7. hold, then anisotropic and/or low-dimensional metallic conductivities arise along the stacking direction of the Zintl anions.

During the course of experimental investigations performed in this work, an array of new Zintl phases were prepared and characterized. The impressive variety of structures found in these systems is highlighted by the new Eu/Mg/X phases. The structures of the Zintl anions range from very small isolated moieties over rings to 3D-chains (Tab. 0.1). The Si-substructure in the Yb/Mg/Si-phases is built up by isolated species (**Yb_{1-x}Mg_{1+x}Si**) or Si₂ dumbbells (**Yb₂MgSi₂**, **Yb₇Mg₃Si₈**). In this regard, we were able to extend the existing structural knowledge of Ge- and Si-based Zintl phases in an interesting way and found several general topological relationships between the structures.

Tab. 0.1: New Phases in the Ternary Systems Eu/Mg/X (X = Ge, Si).

Phase	SG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Zintl anions
Eu₃Ge₅	<i>Cmcm</i>	9.769(1)	7.971(1)	9.851(1)	isolated Ge ₅ -cluster
Eu_{2.47}Mg_{11.53}Ge₇	<i>P6₃/m</i>	11.093(1)	11.093(1)	4.351(1)	isolated [Ge ⁴⁺]
Eu_{8-x}Mg_{16+x}Ge₁₂ (x = 0.02)	<i>P$\bar{6}$2m</i>	14.793(1)	14.793(1)	4.452(1)	isolated [Ge ⁴⁺]
Eu_{5+x}Mg_{18-x}Ge₁₃ (x = 0.09)	<i>P$\bar{6}$2m</i>	14.519(1)	14.519(1)	4.389(1)	isolated [Ge ⁴⁺], Ge ₄ -stars
Eu₃Mg₅Ge₅	<i>Pnma</i>	14.484(1)	4.538(1)	18.490(1)	isolated [Ge ⁴⁺], Ge ₃ -chains
Eu_{2-x}Mg_{2-y}Ge₃ (x = 0; y = 0.56)	<i>Cmcm</i>	4.611(1)	19.559(4)	7.195(2)	isolated [Ge ⁴⁺], 1D- Ge-chains in cis-trans conformation
Eu_{2-x}Mg_{2-y}Ge₃ (x = 0.11; y = 0.37)	<i>Cmcm</i>	4.626(1)	19.574(2)	7.167(1)	isolated [Ge ⁴⁺], 1D- Ge-chains in cis-trans conformation
EuMgGe₂	<i>Pnma</i>	14.395(4)	4.455(1)	11.514(4)	3D- infinite branched Ge-chains
Eu₃Mg₂Ge₆	<i>P$\bar{4}$m2</i>	4.476(1)	4.476(1)	12.794(3)	infinite branched Ge-chains
Eu_{5+x}Mg_{18-x}Si₁₃ (x = 0.11)	<i>P$\bar{6}$2m</i>	14.376(1)	14.376(1)	4.362(1)	isolated [Si ⁴⁺], Si ₄ -stars
Eu₃Mg₅Si₅	<i>Pnma</i>	14.269(1)	4.502(1)	18.217(2)	isolated [Si ⁴⁺], Si ₃ -chains
Eu₇Mg₈Si₁₄	<i>P6/mmm</i>	12.870(2)	12.870(2)	4.465(1)	isolated [Si ⁴⁺], planar [Si ₁₂ ²²⁻]-cluster

The new phases in the ternary systems Eu/Mg/X (X = Ge, Si) show the observed characteristics concerning the influence of the cations, the structure-determining factors, as well as the coordination and conformation of Zintl anions. The coordinative preferences of magnesium were confirmed. There are differences in the Yb/Mg/Si system. In the known phases in this system, ytterbium also adopts the coordination of the highly charged terminal silicon of the end-groups. The behaviour of ytterbium and magnesium in Zintl phases seems to be similar and both promote the formation of small moieties.

A further focal point of this thesis is the investigation of the ternary phase **Eu_{5+x}Mg_{18-x}Si₁₃** (x = **0.11, 0.35, 2.67**). The crystal structure contains isolated silicon atoms and star-like Si₄ clusters. Intensive experimental and structural investigations have revealed that the conformation of Si₄-unit depends on the Eu content of the phase. With x = 0.11 the result is a CO₃²⁻ (σ/π-bonded) conformation, whereas with x = 0.35 and 2.67, a situation like in PCl₃ (σ-bonded) exists. By the measurement of the specific conductivity of a phase pure sample of Eu_{5+x}Mg_{18-x}Si₁₃ (x = 0.11), we were able to confirm this finding. According to this investigation, a π → σ-transition in the temperature range of -20 °C to 10 °C appears. Eu_{5+x}Mg_{18-x}Si₁₃ (x = 2.67) melts at about 1057 °C. This seems to be the most stable thermodynamic composition in this range of solid solutions.

A new interesting Zintl phase, **Eu₃Mg₂Ge₆** was found and structurally characterized. The crystal structure contains the novel Zintl anion ¹⁰⁻[Ge₆]¹⁰⁻ with an infinitely branched chain consisting of linked perpendicular zigzag chains. The pattern of the linkage corresponds to a section of the α-ThSi₂-structure type. The observation of diffuse scattering in the [0kl]-layer shows the occurrence of stacking faults. Different models for the stacking were developed and discussed, with one of the possibilities yielding a good qualitative explanation of the diffuse scattering and the observed residual electron density.

In the system Yb/Si, the existence of a new phase with the composition **YbSi_{1.4}** (*Cmcm*; $a = 4.159(1) \text{ \AA}$, $b = 23.510(5) \text{ \AA}$, $c = 3.775(1) \text{ \AA}$) has been obtained and the crystal structure determined by means of X-ray single crystal and powder investigations. The structure is built up by blocks of three sheets of trigonal Yb₆ prisms. Adjacent blocks are shifted along a by $\frac{1}{2}\bar{a}$ in respect of each other. In the blocks, two sheets of the Yb₆ prisms are fully occupied by silicon. The third sheet is only partially occupied and has a Si occupancy of ~80%. In the fully occupied prisms, silicon forms zigzag chains that run along the c -axis. Since the X-ray single crystal investigations do not deliver enough information about an ordering of the partially occupied silicon positions, an additional comprehensive structural characterization by TEM investigations was carried out. This revealed that two distinct ordering variants of the basic structure occur: YbSi_{1.4}-I is a twofold superstructure of the structure determined by X-ray investigations. In YbSi_{1.4}-II, the structure of YbSi_{1.4}-I is present in nearly parallel domains, but the occupation of the prisms by Si is different in adjacent domains, which consequently results in an incommensurate modulation.

Besides the reaction of **YbSi_{1.4}** with magnesium its thermal behaviour was investigated by means of DTA-experiments. YbSi_{1.4} decomposes peritectically at about 1184 °C into YbSi and YbSi_{2-x}. Due to the thermal analysis and the experimental results, a correction of the binary phase diagram in the range of 50 atom-% to 60 atom-% was carried out.