



Doctoral Thesis

## Syntheses, structures and magnetic properties of mixed alkaline earth and lanthanide tetrelides

**Author(s):**

Stalder, Elizabeth Diane

**Publication Date:**

2009

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006036824> →

**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](#).

DISS. ETH NO. 18707

**Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Mixed Alkaline  
Earth and Lanthanide Tetrelides**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Elizabeth Diane Stalder

MChem (Hons), Durham University

25.06.1981

British citizen

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. R. Nesper, examiner

Prof. Dr. D Günther, co-examiner

2009

# Abstract

The focus of this report is on the synthesis, structural characterization and determination of the magnetic properties of binary and ternary compounds consisting of earth alkaline metals and/or rare earth metals together with either silicon or tin or both together. The main part covers the Ca/Ce/Si, Sr/Si/Sn, Ba/Si/Sn and Eu/Si/Sn systems. In addition, metal monosilicides are synthesized and investigated with respect to their magnetic properties.

In the calcium-cerium-silicon system, new ternary compounds in the  $\text{Ca}_x\text{Ce}_{5-x}\text{Si}_4$  system were synthesized and structurally characterized. Those of intermediate calcium content crystallize in the  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  structure type with silicon dumbbells. In this series, mixed occupancy of the Ca/Ce site is exhibited. In addition to these,  $\text{CaCe}_2\text{Si}_2$  was also successfully synthesized and characterized. Contrary to the  $\text{Ca}_x\text{Ce}_{5-x}\text{Si}_4$  system, there are distinct regions in the structure, a calcium silicide layer sandwiches a purely cerium layer and no mixed occupancy is seen.

Two new compounds were found in the strontium-silicon-tin system,  $\text{Sr}_2\text{SiSn}$  and  $\text{Sr}_{20}\text{Si}_5\text{Sn}_7$ .  $\text{Sr}_2\text{SiSn}$  is isostructural to both  $\text{SrSi}$  and  $\text{SrSn}$ , with both of the tetrel atoms occupying the same position in a 1:1 ratio.  $\text{Sr}_{20}\text{Si}_5\text{Sn}_7$  shows structural similarities to the isostructural  $\text{Sr}_5\text{Si}_3$  and  $\text{Sr}_5\text{Sn}_3$  and can be described as belonging to the  $\text{Sr}_5\text{Si}_x\text{Sn}_{3-x}$  system.

A new Zintl phase,  $\text{Ba}_8\text{Si}_6\text{Sn}$ , was synthesized from the elements. In-

terestingly, the structure contains two distinct regions in which two different anions are found, exhibiting a counter-intuitive charge distribution. Triangular  $\text{Si}_3^{6-}$  units are found in the barium silicide part of the structure and  $\text{Sn}^{4-}$  anions are found in the barium stannide part of the structure. It is related to the previously reported  $\text{Ba}_8\text{Si}_6\text{Br}_4$  structure. In the case of strontium and europium, no analogous structure was found.

In the europium-tin-silicon system, the compound  $\text{Eu}_3\text{OSn}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$  was synthesized and structurally characterized. The structure can be derived from the inverse perovskite  $\text{Eu}_3\text{SnO}$ , with a mixed occupancy of silicon and tin on the tin site. Magnetic measurements are consistent with the presence of  $\text{Eu(II)}$  ions.

The final part of this work concerns the magnetic properties of earth alkaline silicides and similar compounds. Propelled by unusual results of routine measurements of  $\text{BaSi}$ , high purity crystals of other monosilicides were synthesized and magnetically analysed. Stepwise transitions are seen in the temperature loops and hysteresis is seen in the field loops of some samples. Elemental analysis results show that any magnetic impurities are present in such low concentrations that their potential effects can be discounted.

# Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Synthese, Strukturaufklärung und Bestimmung der magnetischen Eigenschaften binärer und ternärer Verbindungen von Erdalkalimetallen und/oder Metallen der Seltenen Erden in Verbindung mit Silicium und/oder Zinn. Es wurden vor allem die Systeme Ca/Ce/Si, Sr/Si/Sn, sowie Ba/Si/Sn und Eu/Si/Sn bestimmt. Zudem wurden Metallsilicide synthetisiert und in Bezug auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht.

Im System Ca/Ce/Si wurde eine neue ternäre Verbindung synthetisiert:  $\text{Ca}_x\text{Ce}_{5-x}\text{Si}_4$ . Die Struktur der Verbindung konnte aufgeklärt werden. Bei mittlerem Ca-Gehalt kristallisiert die Verbindung im  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  Strukturtyp und enthält Siliciumhanteln. Diese Serie zeigt eine gemischte Besetzung der Ca/Ce-Positionen. Zudem wurde auch  $\text{CaCe}_2\text{Si}_2$  erfolgreich synthetisiert und charakterisiert. Entgegen dem  $\text{Ca}_x\text{Ce}_{5-x}\text{Si}_4$ -System, gibt es deutliche Lokalitäten in der Struktur: zwei Calciumsilicid-Schichten umfassen eine reine Cerschicht; es wird keine gemischte Besetzung beobachtet.

Zwei neue Verbindungen wurden im System Sr/Si/Sn gefunden:  $\text{Sr}_2\text{SiSn}$  und  $\text{Sr}_{20}\text{Si}_5\text{Sn}_7$ .  $\text{Sr}_2\text{SiSn}$  weist die gleiche Struktur wie  $\text{SrSi}$  und  $\text{SrSn}$  auf. Die Tetrelemente besetzen die gleichen Positionen im Verhältnis 1:1.  $\text{Sr}_{20}\text{Si}_5\text{Sn}_7$  zeigt strukturelle Ähnlichkeit mit den isostrukturellen  $\text{Sr}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Sr}_5\text{Sn}_3$ -Verbindungen und kann als dem  $\text{Sr}_5\text{Si}_x\text{Sn}_{3-x}$ -System angehörend beschrieben

werden.

Es gelang, eine neue Zintl-Phase -  $\text{Ba}_8\text{Si}_6\text{Sn}$  - zu synthetisieren. Interessanterweise enthält die Struktur zwei deutliche Regionen, in der zwei verschiedene Anionen positioniert sind, welche eine nicht zu erwartende Ladungsverteilung aufweisen. Dreiecksförmige  $\text{Si}_3^{6-}$  - Einheiten wurden im Bariumsilicidteil der Struktur gefunden und  $\text{Sn}_4^-$  Anionen im Bariumstannidteil. Im Fall von Sr und Eu wurden keine vergleichbaren Verteilungen nachgewiesen.

Im System Eu/Si/Sn wurde die Verbindung  $\text{Eu}_3\text{OSn}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$  synthetisiert und die Struktur aufgeklärt. Sie kann aus inversen Perovskit ( $\text{Eu}_3\text{SnO}$ ) abgeleitet werden und zeigt ebenfalls eine gemischte Besetzung von Si und Sn auf der Sn-Position. Magnetische Messungen stimmen mit der Präsenz von Eu(II)Ionen überein.

Der letzte Teil der Arbeit untersucht die magnetischen Eigenschaften von Erdalkalisiliciden und ähnlichen Verbindungen. Angespornt vom ungewöhnlichen Resultat aus Routinemessungen von BaSi, wurden hochreine Kristalle anderer Monosilicide synthetisiert und magnetisch untersucht. Es wurden schrittweise Übergänge in den Temperatur-Schleifen festgestellt und Hystere wurde in den Feldschleifen einiger Proben beobachtet. Die Elementaranalyse belegt, dass die Ursache hier für nicht in magnetischen Unreinheiten zu suchen ist.