

NOTIZEN

Einkristall-Daten der Hochdruck-Hochtemperaturphase von SrSi₂

Single Crystal Data of the High Pressure-High Temperature Phase of SrSi₂

Jürgen Evers, Gilbert Oehlinger und Armin Weiss*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **38b**, 899-900 (1983); eingegangen am 11. April 1983

Tetragonal Strontiumdisilicide, High Pressure-High Temperature Phase

The high pressure-high temperature phase of SrSi₂ is a stoichiometric representative of the α -ThSi₂ type of structure. A single crystal investigation leads to interatomic distances Si-Si: 233.0(2) pm (1 \times) and 248.9(2) pm (2 \times), Sr-Si: 319.1(4) pm (4 \times) and 334.7(4) pm (8 \times), Sr-Sr: 410.8(3) pm (4 \times) and 443.8(3) pm (4 \times).

Im α -ThSi₂-Typ liegt ein Raumnetz-Verband aus dreibindigen Silicium-Atomen mit der planaren Vierer-Gruppe Si-Si $\begin{matrix} \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} \end{matrix}$ vor. Von besonderem Inter-

esse ist, daß an mehreren Vertretern dieses Strukturtyps Supraleitung beobachtet wurde [1-4]. Die Aussagen über Abstände und Stöchiometrie wurden in den meisten Fällen aus Röntgen-Pulvermessungen abgeleitet. Sie können daher mit großen Fehlern behaftet sein. Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir versucht, Einkristalle der Hochdruck-Hochtemperatur(HDHT)-Modifikation von SrSi₂ herzustellen und an die Ergebnisse der Untersuchungen der ebenfalls im α -ThSi₂-Typ kristallisierenden

Phasen BaGe₂(HDHT) [5], CaSi₂(HDHT) [6] und EuSi₂ [7] anzuschließen.

Die kubische Normaldruck(ND)-Phase von SrSi₂ wurde in hochreiner Form aus Halbleiter-Silicium und ultrahochvakuumdestilliertem Strontium [8] durch Schmelzen unter Argon dargestellt. Die Umwandlung in die HDHT-Phase erfolgte in einer belt-Apparatur bei 40 kbar und 1000 °C. Durch Abschrecken und Druckentlastung nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur kann die HDHT-Phase von SrSi₂ bei Normalbedingungen metastabil gehalten werden. Die Phasenumwandlung ist mit einer Farbänderung verbunden. Die ND-Phase ist silberweiß, die HDHT-Phase rosa gefärbt. Aus der grobkristallinen HDHT-Phase können für die Strukturbestimmung geeignete Einkristalle isoliert werden.

In Tab. I sind die kristallographischen Daten des untersuchten Einkristalls zusammengestellt ($\sim 0,06 \times \sim 0,06 \times \sim 0,06$ mm³; gefilterte Mo-K α -Strahlung; 941 Reflexe mit $8 \geq h, k \geq 0, 24 \geq l \geq 24$; 256 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2,5 \sigma(I)$ bei einer Übereinstimmung äquivalenter Reflexe von 3,92%; Auswertung mit dem Programm-System nach Sheldrick). Tab. II enthält die Positionsparameter, die Lagebesetzungszahl und die anisotropen Tem-

Tab. I. Kristallographische Daten des untersuchten Einkristalls.

Strukturtyp	α -ThSi ₂
Symmetrie	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /amd - D _{4h} ¹⁹
Achsen (pm)	$a = 443,8(3)$ $c = 1383(1)$
Zellvolumen (pm ³)	$272,4 \cdot 10^6$
Dichte (g/cm ³)	3,507*
Zahl der Sr-Atome	4
Zahl der Si-Atome	8

* Die an Pulver bestimmte Dichte beträgt 3,47 g/cm³.

Tab. II. Atomlagen, Lagebesetzungszahl und anisotrope Temperaturfaktoren.

	x/a	y/b	z/c	Lage	Besetzung*	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
Sr	0	0	0	4a	0,125	0,0094(1)	0,0094(1)	0,0073(2)
Si	0	0	0,41577(6)	8e	0,247(2)	0,0108(5)	0,0139(6)	0,0066(4)
						U ₁₂ = U ₁₃ = U ₂₃ = 0		

* Die Besetzung bezieht sich auf die allgemeine 32-zählige Punktlage der Raumgruppe I4₁/amd. Die Werte in Klammern sind die Standardabweichungen.

Der anisotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch

$$\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)).$$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Armin Weiss.

0340-5087/83/0700-0900/\$ 01.00/0

peraturfaktoren. Die endgültigen R -Werte betragen $R = 2,46\%$, $R_w = 2,04\%$ und $R_g = 2,60\%$.

Die Lagebesetzung der achtzähligen Si-Lage trägt $k = 0,247(2)$ (bezogen auf die allgemeine 32-zählige Lage der Raumgruppe $I4_1/amd$), woraus sich die Stöchiometrie $Sr_{1,00}Si_{1,98(2)}$ errechnet. Demnach besitzt $SrSi_2$ (HDHT) innerhalb der experimentellen Fehlergrenze ebenso wie $CaSi_2$ (HDHT) [6], $EuSi_2$ [7] und $BaGe_2$ (HDHT) [5] die ideale 1:2-Stöchiometrie des α - $ThSi_2$ -Typs. Der Positionsparameter der Si-Atome ist $z_{Si} = 0,41577(6)$, während aus der Pulvermessung ohne Berücksichtigung eines Temperaturfaktors ein solcher von $z_{Si} = 0,414$ abgeleitet wurde [9].

Die Anzahl der Nachbarn der Sr- und der Si-Atome von $SrSi_2$ (HDHT), die interatomaren Abstände sowie die $Si^{Si}Si$ -Valenzwinkel sind in Tab. III aufgeführt. In der planaren Vierer-Gruppe $Si-Si \begin{matrix} \diagup Si \\ \diagdown Si \end{matrix}$ kommen ein bemerkenswert kurzer Si-Si-

Abstand von 233 pm sowie zwei erheblich längere von 249 pm vor, während der elementare Si-Si-Abstand 235 pm beträgt. Somit ist der kurze Si-Si-Abstand in $SrSi_2$ (HDHT) 3 pm länger als in $CaSi_2$ (HDHT) [6] und 2 pm länger als in $EuSi_2$ [7]. Die Abweichung des $Si^{Si}Si$ -Valenzwinkels vom idealen Wert von 120° ist in den drei Phasen bei 117° ($2 \times$) und 126° ($1 \times$) innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen gleich. Eine ausführliche Diskussion der Kristallchemie des α - $ThSi_2$ -Typs findet sich in [10].

Im Zusammenhang mit der HDHT-Dimorphie am $SrSi_2$ ist interessant, daß Parthé und Klepp ternäre Silicide mit engen strukturellen Beziehungen zum kubischen $SrSi_2$ -Typ ($SrSi_2(ND)$) und zum tetragonalen α - $ThSi_2$ -Typ ($SrSi_2$ (HDHT)) hergestellt haben. Im $LaIrSi$ -Typ [11] besetzen die Ir-Atome geordnet die Hälfte der Si-Positionen des kubischen Raumnetzes; dadurch erniedrigt sich die Symmetrie von $P4_132$ (oder $P4_332$) zu $P2_13$. Im $LaPtSi$ -Typ [12] besetzen die Pt-Atome geordnet die Hälfte der Si-Positionen im tetragonalen Raumnetz, wodurch die Symmetrie von $I4_1/amd$ zu $I4_1md$ herabgesetzt wird. Es stellt sich die Frage, ob neben der strukturellen Analogie zum dimorphen $SrSi_2$ -System auch eine solche zu den supraleitenden Eigenschaften hergestellt werden kann. Danach sollte $LaPtSi$ wie $SrSi_2$ (HDHT) ein Supraleiter sein. Über die Ergebnisse werden wir in Kürze berichten.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Tab. III. Anzahl der Nachbarn, Bindungsabstände (pm) und $Si^{Si}Si$ -Valenzwinkel ($^\circ$).

Strontium-Nachbarn		Silicium-Nachbarn	
4 Sr	410,8(3)	1 Si	233,0(2)
4 Sr	443,8(3)	2 Si	248,9(2)
4 Si	319,1(4)	2 Sr	319,1(4)
8 Si	334,7(4)	4 Sr	334,7(4)
	$\times Si^{Si}Si$		116,9(2) ($2 \times$)
			126,1(2) ($1 \times$)

- [1] G. F. Hardy und J. K. Hulm, Phys. Rev. **89**, 889 (1953).
- [2] B. T. Matthias, E. Corenzwit und W. H. Zachariasen, Phys. Rev. **112**, 89 (1958).
- [3] D. B. McWhan, V. B. Compton, M. S. Silverman und J. R. Soulen, J. Less-Common Metals **12**, 75 (1967).
- [4] J. Evers, G. Oehlinger und H. R. Ott, J. Less-Common Metals **69**, 389 (1980).
- [5] J. Evers, G. Oehlinger und A. Weiss, Z. Naturforsch. **35b**, 397 (1980).
- [6] J. Evers, G. Oehlinger und A. Weiss, Z. Naturforsch. **37b**, 1487 (1982).
- [7] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss und F. Hulliger, J. Less-Common Metals **90**, L 19 (1983).
- [8] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss, P. Schramel, C. Probst und M. Schmidt, J. Less-Common Metals **81**, 15 (1981).
- [9] J. Evers, G. Oehlinger und A. Weiss, J. Solid State Chem. **29**, 173 (1977).
- [10] J. Evers, Habilitationsschrift, Universität München, 1981.
- [11] K. Klepp und E. Parthé, Acta Crystallogr. **B 38**, 1541 (1982).
- [12] K. Klepp und E. Parthé, Acta Crystallogr. **B 38**, 1105 (1982).