

Kristallstruktur von $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$

Von WERNER GOLD und KONRAD SCHUBERT

Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

(Eingegangen am 12. Juli 1966)

Abstract

The compound $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ has a high-temperature structure which differs somewhat from the structure of Ni_{12}P_5 . The room-temperature structure seems to be isotypic with Ni_{12}P_5 . The bonding relation is discussed.

Auszug

Der bisher mit Pt_5Si_2 bzw. Pt_7Si_3 bezeichneten Verbindung wird auf Grund ihrer Kristallstruktur die Bezeichnung $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ zugeordnet. Sie besitzt eine Raumtemperaturmodifikation, die isotyp zu Ni_{12}P_5 ist, und eine Hochtemperaturphase, die eine Abart der Ni_{12}P_5 -Struktur darstellt. Die Bindungsbeziehung wird diskutiert.

Im System Platin-Silizium¹ waren die Strukturen folgender Phasen bekannt: $\text{Pt}_3\text{Si}(\text{r})$ (Pt_3Si -Typ)², $\text{Pt}_3\text{Si}(\text{h}_2)$ (U_3Si -Typ)², $\text{Pt}_2\text{Si}(\text{r})$ (ZrH_2 -Typ)², $\text{Pt}_2\text{Si}(\text{h})$ (Fe_2P -Typ)², Pt_6Si_5 (Pt_6Si_5 -Typ)², PtSi (MnP -Typ)³. Ungeklärt war noch die Struktur einer Phase, die als Pt_5Si_2 ¹ bzw. vorläufig als Pt_7Si_3 ² bezeichnet worden war. Eine Aufklärung der Struktur war wünschenswert, weil dadurch ein neues Licht auf die merkwürdigen, früher diskutierten² strukturellen Erscheinungen in derartigen Legierungen fallen konnte.

Phasendiagramm

Im Gegensatz zu Pt_3Si war die hier untersuchte Phase schon in den ersten konstitutionellen Untersuchungen gefunden worden¹, und

¹ N. M. WORONOW, Physikalisch-chemische Untersuchung des Systems Platin-Silizium. *Iswest. Sectora Platiny* **13** (1936) 145—166.

² R. GOHLE und K. SCHUBERT, Zum Aufbau des Systems Platin-Silizium. *Z. Metallkunde* **55** (1964) 503—511.

³ H. PFISTERER und K. SCHUBERT, Neue Phasen vom $\text{MnP}(\text{B31})$ -Typ. *Z. Metallkunde* **41** (1950) 358—367.

es war ihr die Bezeichnung Pt_5Si_2 ($= \text{Pt}_{71,43}\text{Si}_{28,57}$) gegeben worden. Nach späteren Untersuchungen stellte sich heraus, daß diese Zusammensetzung zu wenig Si enthalten müsse, und es wurde die Zusammensetzung Pt_7Si_3 als vorläufige Bezeichnung angenommen². In der vorliegenden Untersuchung wird die Zusammensetzung $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ vorgeschlagen, der die Atomprozent Pt_{70,6}Si_{29,4} entsprechen. Als Begründung für diesen Vorschlag sei erwähnt, daß aus der Interpolation des mittleren Atomvolumens eine Anzahl von $68 = 4 \cdot 17$ Atomen je Zelle folgte; den Homogenitätsbereich der Phase schätzen wir von

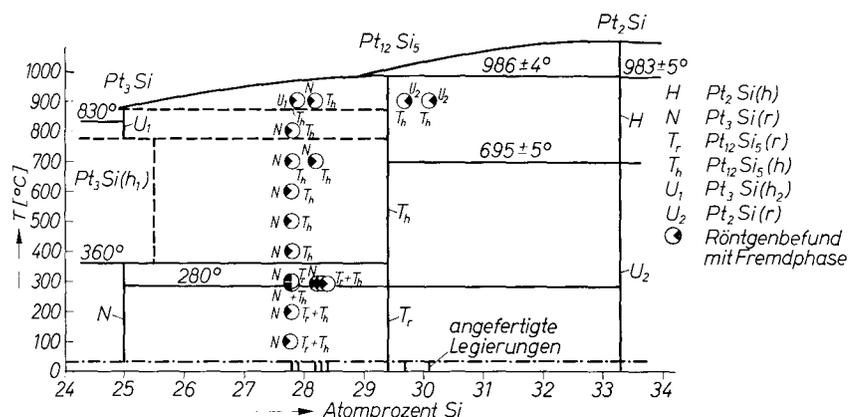


Fig. 1. Röntgengergebnisse für das System Pt—Si. Die Größe der Segmente entspricht dem geschätzten Mengenanteil. Die Segmente sind in Richtung der entsprechenden Phasen geöffnet

$\text{Pt}_{71,5}\text{Si}_{28,5}$ bis $\text{Pt}_{71}\text{Si}_{29}$. — Während früher² die Legierungen im Argonbogen erschmolzen worden waren, wurde in der vorliegenden Arbeit die Erschmelzung (aus Pt 99,9⁰/₀ und Si 99,99⁰/₀) im Hochfrequenzofen in evakuierter und zugeschmolzener Quarzampulle vorgenommen; dadurch erhielten wir geringere Verdampfungsverluste (0,1...0,7 Gew.-⁰/₀).

Unsere Röntgenaufnahmen (Fig. 1) bestätigen, daß $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ mit Pt_3Si bzw. Pt_2Si im Gleichgewicht steht.

Da die Phase $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ nach einer Rekristallisationsbehandlung, Pulver 1 d, 900 °C gegläht und an Luft abgekühlt, keine gute Linien-schärfe zeigte, suchten wir nach einer Umwandlung im festen Zustand. Bei den früheren Thermoanalysen¹ waren die Temperaturen bis herab zu 600 °C gemessen worden, so daß die Möglichkeit bestand, daß unterhalb dieser Temperaturen noch eine Umwandlung statt-

findet. Eine Legierung $\text{Pt}_{71,7}\text{Si}_{28,3}$ zeigte in der Thermoanalyse einen schwachen Knick in der $\Delta T/\text{Zeit}$ -Kurve bei $300 \pm 10^\circ\text{C}$. Messungen des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur an einer stabförmig (70 mm Länge, 1 mm Durchmesser) in einem Quarzrohr umgeschmolzenen Legierung gleicher Zusammensetzung ergaben dagegen einen schwachen Knick bei $280 \pm 10^\circ\text{C}$. Eine Dilatometeraufnahme unter Argon als Schutzgas ergab einen leichten Knick beim Aufheizen bei 262°C und beim Abkühlen bei 293°C . Um sicherzustellen, daß diese Effekte einem strukturellen Vorgang entsprechen, wurde ein Pulver $\text{Pt}_{71,7}\text{Si}_{28,3}$ (7 d, 280°C) geröntgt; die Aufnahme war in der Tat etwas verschieden von den Aufnahmen der Hochtemperaturphase [z. B. $\text{Pt}_{71,7}\text{Si}_{28,3}$ (18 h, 900°C , an Luft abgekühlt)]. Die Analyse des Diagramms erfolgt im nächsten Abschnitt. Weitere Experimente dieser Art sind in Fig. 1 mitgeteilt. Nach diesen Ergebnissen ist es verständlich, daß die beste Warmbehandlung für Einkristalle der Hochtemperaturphase lautet: 3 d, 920°C , in Wasser abschrecken (Ampulle zerschlagen).

Kristallstrukturen

Eine Legierung $\text{Pt}_{70,5}\text{Si}_{29,5}$ (3 h, 950°C , an Luft abgekühlt) ergab durch Zerschlagen einen quasizylindrischen Einkristall von 0,1 mm Dicke und 0,2 mm Länge, dessen Längsrichtung [001] war. Der Äquator ($h0l$) einer asymmetrischen Drehkristallaufnahme, die auf Filmschrumpfung korrigiert war, lieferte nach der Methode der kleinsten Quadrate die Gitterkonstanten $a = 13,404 \text{ \AA}$, $c = 5,451 \text{ \AA}$. Der Vergleich des hieraus berechneten Zellvolumens mit dem aus früheren Messungen zu erwartenden mittleren Atomvolumen ergab 68 Atome in der Zelle, d. h. 48 Pt- und 20 Si-Atome. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen zeigten die Auslöschungsgesetze: $hk0$ nur mit $h = 2n$, $k = 2n$, $h0l$ und $00l$ ohne Bedingungen. Diese Gesetze und die hemiedrische Lauesymmetrie führten eindeutig auf die Raumgruppe $P4/n-C_{4h}^3$. Die ohne Absorptionsfaktor berechnete Patterson-Projektion ($xy0$) ließ sich einfach deuten, weil mehrere Pt-Atome in der Projektion übereinander liegen. Ohne Einbeziehung der Si-Atome wurden die Pt-Lagen nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. In diesem Stand der Analyse wurde klar, daß die Struktur von $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5(\text{h})$ eng verwandt mit Ni_{12}P_5 ⁴ sein mußte.

⁴ S. RUNDQVIST and E. LARSSON, The crystal structure of Ni_{12}P_5 . Acta Chem. Scand. 13 (1959) 551–560.

Tabelle 1. Auswertung der Zone (hk0) von Pt₁₂Si₅(h)

Legierung: Pt_{70,5}Si_{29,5}, Regulus 3h, 950°C, Einkristall ohne Warmbehandlung

Aufnahme: Weissenberg-Aufnahme, Mehrfilmverfahren, 10h, CuKα + β,

Struktur: $P4/n-C_{4h}^3-P \frac{1}{2}004^{\circ}000\bar{1}$, $a = 13,404 \text{ \AA}$, $c = 5,451 \text{ \AA}$

8 Pt(g)	0,039	0,091	0,928	8 Si(g)	0,050	0,127	0,475
8 Pt(g)	091	961	483	8 Si(g)	127	950	042
8 Pt(g)	101	277	244	2 Si(c)	250	250	986
8 Pt(g)	101	277	647	2 Si(b)	250	750	500
8 Pt(g)	101	777	202				
8 Pt(g)	101	777	798				

Bemerkung: An den verglichenen Intensitäten wurde der Polarisations-Lorentz-Faktor angebracht; daraus wurden die F_o berechnet. In der Tabelle sind alle vom Auslöschungsgesetz $h = 2n$, $k = 2n$ zugelassenen Indizes aufgeführt. $R = 18,6\%$.

h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c
2 0 0	*	-0,20	4 12 0	4,46	4,36	8 6 0	9,08	-8,17	12 4 0	4,92	4,60
2	*	-0,96	14	2,60	-2,26	8	0,91	0,37	6	5,99	4,46
4	0,99	1,19	16	3,00	-2,89	10	3,47	-3,50	8	6,36	-5,38
6	8,75	9,27	6 0 0	10,59	-9,07	12	4,03	4,46	10	0,82	0,53
8	1,49	-1,33	2	4,91	-6,97	14	1,42	-1,06	12	4,22	-2,93
10	2,44	-2,73	4	4,19	-3,63	10 0 0	5,60	4,39	14 0 0	3,12	-2,49
12	6,04	-5,84	6	3,10	3,40	2	10,37	-8,22	2	3,36	2,36
14	3,39	3,16	8	8,82	6,11	4	0,72	0,76	4	4,44	-4,40
16	2,26	-2,35	10	2,49	-2,68	6	1,06	1,27	6	8,60	5,30
4 0 0	0,46	-0,52	12	0,74	0,68	8	3,93	4,00	8	1,63	1,71
2	2,53	6,81	14	2,47	-2,91	10	1,00	-1,17	10	*	3,48
4	8,13	-8,44	16	*	6,73	12	9,30	-7,77	16 0 0	10,21	-7,84
6	0,78	0,73	8 0 0	1,88	1,57	14	*	-1,74	2	1,63	1,70
8	0,91	-0,56	2	2,01	-2,01	12 0 0	1,51	-1,24	4	5,23	3,68
10	10,72	8,87	4	2,81	2,96	2	3,94	3,49	6	*	1,90

* nicht beobachtbar

Daraus ergaben sich Vorschläge für die Lagen der Si-Atome, die dann mit den Pt-Atomen verfeinert wurden (Tab. 1). In der Fourier-Projektion kamen die Si allerdings nicht deutlich heraus, weil der mittlere Fehler der Intensitätsmessung vermutlich zu groß war. Gegenüber der Struktur von Ni₁₂P₅ hat Pt₁₂Si₅(h) um $\sqrt{2}$ vergrößerte Basiskoordinaten. Die Anordnung der Atome in der z-Richtung ließ bei den einzelnen Bauelementen nur wenig Möglichkeiten offen, da die c-Achse ziemlich kurz ist. Die Vergrößerung der Basis muß danach von einer Verschiebung der Bauelemente gegeneinander in der z-Richtung herrühren. Die Raumgruppe gestattet eine Verschiebung der durch die Viererachsen zentrierten Polyeder. Die Größe der Verschiebung wurde aus den Reflexen (002) und (004) bestimmt zu $z = -0,07$, wobei angenommen wurde, daß die in diesen Polyedern übereinander liegenden Pt-Atome durch die dazwischen liegenden Si-Atome um 0,10 auseinander gedrückt werden. Ferner wurden für benachbarte Atomgruppen gewisse sterische Bindungen angenommen. Mit dieser Ausgangsstruktur wurden zunächst nur die Pt-Lagen verfeinert

Tabelle 2. Auswertung der Zone (h0l) von Pt₁₂Si₅(h)Legierung: Pt_{71,8}Si_{28,2}. Regulus, Kristall ohne Warmbehandlung

Aufnahme: Weissenberg-Aufnahme, Mehrfilmverfahren, 15h, CuK(α + β)

Bemerkung: Der Kristall wurde aus dem Regulus herausgebrochen und zeigte daher einen ungünstigen Habitus (Säule, Längsachse war die c-Richtung). Es wurde an den verglichenen Intensitäten die Absorptionskorrektur für zylindrische Proben und der Polarisations-Lorentz-Faktor angebracht und daraus die F_o berechnet. Diese sind auf die F_c normiert. Wegen des ungünstigen Habitus beträgt der mittlere Fehler noch $R = 27,6\%$.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
2	0	0	**	0,11	0	0	2	5,15	-2,61	8	0	5	0,59	-0,11	2	0	5	1,41	-3,25
4			0,78	-0,67	1			1,50	-1,28	9			*	-0,29	3			0,50	0,76
6			9,26	-8,97	2			4,52	5,20	10			0,86	-0,85	4			*	0,09
8			2,14	1,79	5			1,96	1,75	11			1,92	1,62	5			0,66	0,24
10			5,01	4,49	4			*	-0,10	12			0,66	0,51	6			1,73	-1,51
12			1,73	-1,57	5			*	0,54	13			1,03	0,96	7			2,75	3,36
14			3,10	-2,76	6			5,19	2,62	14			0,96	0,82	8			*	1,65
16			8,42	-7,76	7			1,69	1,41	15			**	0,66	9			1,56	1,40
0	0	1	**	-0,21	8			2,59	-2,55	0	0	4	4,57	3,75	10			1,25	2,01
1			**	-0,06	9			*	0,15	1			3,01	2,12	11			1,21	-1,15
2			**	-0,20	10			5,12	-3,50	2			0,46	0,34	12			0,56	-0,41
3			0,92	0,89	11			1,31	-0,68	3			1,15	1,96	0	0	6	0,75	0,45
4			*	0,02	12			*	0,05	4			*	-0,11	1			1,29	1,12
5			0,84	0,68	13			*	0,46	5			1,87	1,54	2			0,50	-0,30
6			*	0,95	14			1,48	-1,35	6			2,05	-1,82	3			0,41	0,88
7			0,78	0,70	15			*	-0,37	7			1,99	-1,22	4			0,85	0,96
8			*	0,07	16			2,19	1,98	8			0,86	0,52	5			0,85	0,53
9			1,23	0,25	0	0	3	2,55	-3,57	9			1,09	-0,95	6			0,50	-0,29
10			*	0,03	1			1,28	3,20	10			1,51	0,63	7			0,45	-1,13
11			1,16	0,29	2			0,60	-0,56	11			0,97	0,76	8			0,55	0,25
12			*	0,01	3			1,56	1,73	12			0,47	-0,41	9			**	-0,91
13			2,19	2,46	4			*	0,16	13			1,14	1,15	0	0	7	2,02	-7,40
14			0,86	0,10	5			2,01	2,64	14			0,88	-0,84	1			1,11	1,23
15			*	-0,15	6			*	1,27	0	0	5	1,49	-1,35	2			**	-0,29
16			0,50	0,10	7			1,55	-0,97	1			*	-1,64					

* nicht beobachtet

** nicht beobachtbar

Tabelle 3. Auswertung einer Guinier-Aufnahme von Pt₁₂Si₅(h)Legierung: Pt_{72,2}Si_{27,8}, Pulver 19h, 920°C

Aufnahme: 9h, CuK(α + β),

Bemerkungen: Die Linien von Pt₂Si(r) wurden eliminiert und sind nicht aufgeführt. Die verschiedenen Beiträge der Reflexe zur Intensität infolge Hemiedrie wurden addiert.

hkl	I _{ges.}	F_c^2	θ	hkl	I _{ges.}	F_c^2	θ	hkl	I _{ges.}	F_c^2	θ	hkl	I _{ges.}	F_c^2	θ
200	*	0,00	-	112	sss	0,20	16,95 ⁰	412	*	3,55	21,42 ⁰	115		13,76	
001	*	0,04	-	421	sss	0,01	17,05	332	ss	1,77	21,79	432	ss	8,67	25,41 ⁰
101	sss	0,10	8,70 ⁰	202	sst	32,64	17,50	601	*	0,00	-	551	*	1,16	
111	ss	1,61	9,22	212	ss	2,35	17,83	611	*	0,28	-	711	*	19,81	
220	sss	1,41	9,50	431	m	(0,72)	18,56	422	ssst**	63,84	22,24	205	sss	0,08	25,75
201	*	0,04	-	501	*	(1,05)	18,56	621	*	0,04	-	532	sss	(0,78)	25,85
211	sss	0,85	10,94	222	mst	25,20	18,78	541	sss	0,68	23,20	641	sss	(0,05)	26,00
221	*	0,01	-	511	sst	(8,08)	18,89	432	m	(6,48)	23,56	213	ss	1,69	26,00
301	sss	0,88	12,81	440	*	(72,25)	18,89	502	*	(6,07)	23,56	721	*	0,18	-
311	mst	15,21	15,17	302	*	5,44	19,08	312	ssa	0,10	23,90	602	ss	8,41	26,27
400	*	0,55	-	312	ssa	0,55	19,51	631	ssa	0,44	24,20	612	ss	2,91	26,51
521	s	2,47	14,43	521	sss	0,21	19,83	640	mst	26,69	24,45	223	*	0,02	-
420	st	59,55	14,82	600	sat	75,52	20,10	522	sss	0,62	24,65	305		3,46	
401	*	0,00	-	322	mst	17,15	20,28	005	s	11,70	24,84	313		7,66	
411	*	0,03	-	441	*	0,00	-	105	ss	10,96	25,06	622		27,65	
002	ms	12,46	14,14	402	*	0,00	-	701	*	0,41	-	731		1,51	
531	m	34,46	16,25	620	ssst	(120,30)	21,24					800		2,40	
102	*	2,84	16,49	531											

* nicht beobachtet

** Koinzidenz mit Pt₂Si(r)

anhand der Zone ($h0l$), die leider wegen der vereinfachten Absorption einen größeren mittleren Fehler haben dürfte (Tab. 2). In der Fourier-Synthese waren auch hier die Si nicht erkennbar. Die Intensitäten einer Guinier-Aufnahme zeigten gute Übereinstimmung mit den berechneten Strukturamplituden (Tab. 3).

Die Raumtemperaturphase $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5(\text{r})$ wurde nur anhand von Pulveraufnahmen untersucht. Eine Legierung $\text{Pt}_{71,7}\text{Si}_{28,3}$ (Pulver, 7d, 280°C) zeigte in der Pulveraufnahme nahezu ein Verschwinden der Reflexe hkl mit $h+k=2n+1$ der Hochtemperaturphase. Das bedeutet, daß die Zelle basisflächenzentriert wird. Die neue tetragonale Zelle erweist sich als innenzentriert, die Übereinstimmung der $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5(\text{r})$ -Phase mit der Ni_{12}P_5 -Struktur geht aus dem Vergleich der Intensitäten hervor. Wir müssen allerdings bemerken, daß die Linien nach den Warmbehandlungen ziemlich unscharf blieben, auch wurden einige neue Linien beobachtet. Es bleibt daher möglich, daß die hier gefundene Ni_{12}P_5 -Struktur nur ein Reaktionszwischenprodukt ist, und daß die $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5(\text{r})$ -Phase eine sich nach sehr langen Glühzeiten einstellende andere Struktur besitzt.

Diskussion

Mit der Struktur von $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5(\text{h})$ (Fig. 2) erhalten wir eine neue Angabe über die Bindung im System Pt—Si. Sie kann dazu dienen, die früheren Annahmen über die Bindung in den Phasen des Systems zu prüfen. Es war für Pt_3Si angenommen worden², daß allein die Valenzelektronen der Si-Atome das Valenzgas bilden. Sie verteilen sich aber nicht in Form einer gleichmäßigen $A1$ -Korrelation, sondern in einer gewissen Abart⁵, welche die Verzerrung der Pt-Lagen begünstigt. Zusätzlich zur Valenzelektronenkorrelation ist eine Korrelation der Rumpfelektronen der Pt-Atome wirksam, deren Einfluß auch die monokline Verzerrung von $\text{Pt}_3\text{Si}(\text{r})$ zuzuschreiben ist. In $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5(\text{h})$ bzw. $\text{Pt}_2\text{Si}(\text{r})$ bleibt ein großer Teil des Zusammenhangs der Pt_3Si -Struktur erhalten, ebenfalls die tetragonale Symmetrie von $\text{Pt}_3\text{Si}(\text{h}_2)$, aber die c -Achse sinkt von 7,8 auf 5,5 Å bzw. 5,9 Å ab, was annähernd den Faktor $1/2$ ausmacht, der zur Überführung einer $A1$ -Korrelation in eine $A2$ -Korrelation (bzw. kubisch-primitive Korrelation) nötig ist. Dazu paßt gut, daß die B -Atome im Ni_{12}P_5 -, bzw. $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5(\text{h})$ - bzw. $\text{Pt}_2\text{Si}(\text{r})$ -Typ eine recht gleichmäßige, annähernd kubisch-flächenzen-

⁵ K. SCHUBERT, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen. Springer-Verlag, Berlin 1964.

trierte Verteilung im Raume zeigen. Ferner gehen die Koordinationspolyeder der Pt-Atome um einige der Si-Atome (bzw. der Ni- um die P-Atome) von einer quasitetraedrischen (sphenoidischen) zu einer tetragonal-prismatischen Art über. Auch die Struktur von $\text{Pt}_2\text{Si}(r)$ paßt offenbar besser zur Annahme einer A_2 -Korrelation der Valenzelektronen als zur Annahme einer A_1 -Korrelation der Si-Elektronen. Da wir aber wissen, daß außer der Korrelation der Valenzelektronen

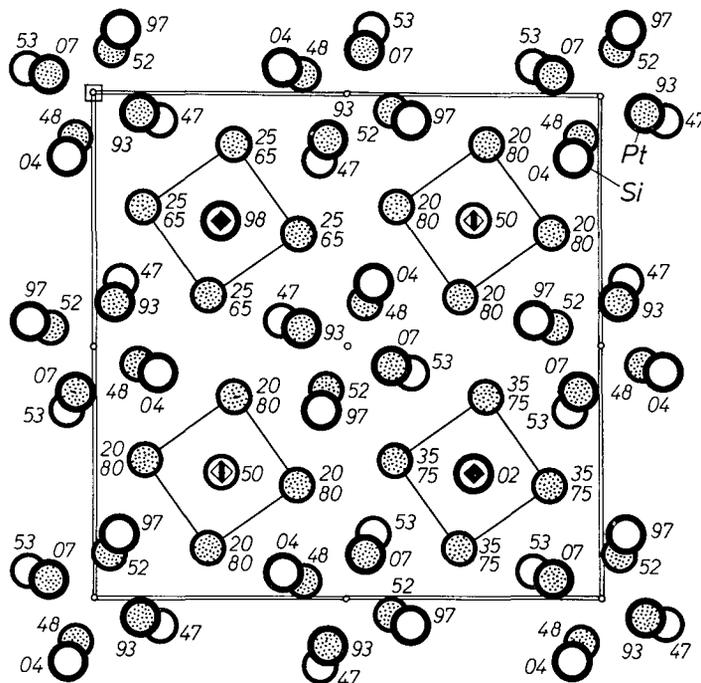


Fig. 2. Struktur von $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5(h)$. Projektion parallel z , Die Atomkoordinaten senkrecht zu den Projektionsebenen sind in Hundertsteln der Gitterkonstanten angegeben

eine einflußreiche Korrelation der Pt-Rumpfelektronen vorhanden ist, besteht die Frage nach der gegenseitigen Orientierung beider Korrelationen. Ohne dafür im Augenblick eine Antwort geben zu wollen, kann man bemerken, daß gerade beim Vorhandensein zweier kubischer Korrelationen, die in tetragonaler Beziehung zueinander stehen, eine gegenseitige Schrägstellung beider Korrelationen wahrscheinlich wird⁶, wie sie durch die vorliegende Struktur z.B. mit $a/\sqrt{20} = d_{\text{E1}}$ nahegelegt wird. Durch diese Überlegungen ist die Verwandtschaft der

vorliegenden Struktur zur Bindungsbeziehung der Cr_3Si -Typen⁶ erhärtet. Für die Verschiebung der Bauelemente in Richtung der c -Achse lassen sich aus vorliegender Deutung Gesichtspunkte gewinnen.

Es erscheint merkwürdig, daß die $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5(\text{h})$ -Struktur komplizierter ist als die angenommene $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5(\text{r})$ -Struktur. Diese Erscheinung ist aber auch bei $\text{Pt}_2\text{Si}(\text{h})$ und $\text{Pt}_2\text{Si}(\text{r})$ festzustellen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte dankenswerterweise diese Untersuchung.

⁶ K. SCHUBERT, Über die Bindungsbeziehung in einigen T—T- und T—B-Phasen. *Z. Metallkunde* **56** (1965) 93—98.