

## Achtfach verknüpftes Silicium

Ungewöhnliche Siliciumverknüpfungen in den binären Verbindungen  $\text{GdSi}_5$ ,  $\text{CeSi}_5$  und  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$ \*\*

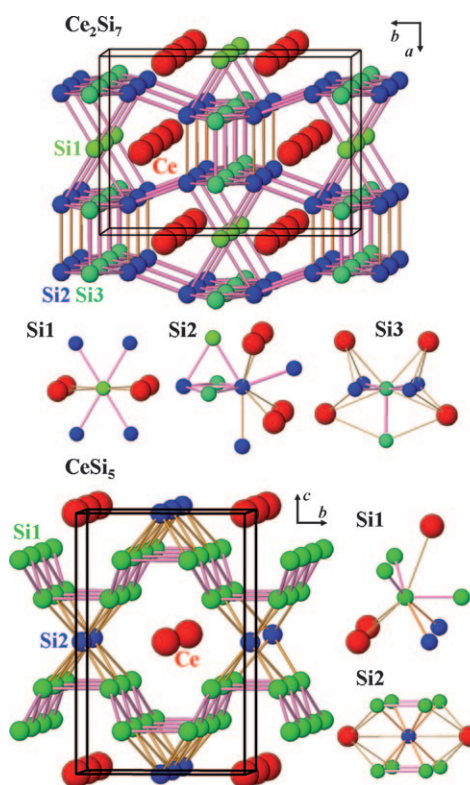
Aron Wosylus, Katrin Meier, Yurii Prots, Walter Schnelle, Helge Rosner, Ulrich Schwarz\* und Yuri Grin

Atomanordnungen mit kovalenten Netzwerken bilden eine Klasse faszinierender Materialien bezüglich ihrer strukturellen Vielfalt<sup>[1]</sup> und physikalischen Eigenschaften.<sup>[2]</sup> Besonders dreidimensionale Siliciumnetze sind von Interesse, da sie Potenzial als Thermoelektrika haben und supraleitende Eigenschaften aufweisen. Das Auftreten dieser attraktiven physikalischen Eigenschaften wird oft im Kontext spezifischer Wechselwirkungen zwischen den anionischen Tetrel-Matrizes und den füllenden Kationen diskutiert.<sup>[3]</sup>

Die Bindigkeit der Netzwerkatome weist eine obere Grenze von vier für ungeladene Spezies  $\text{Si}^0$  (8-N-Regel) auf. Diese Situation entspricht elementarem Si, das bei Normalbedingungen vierfach verknüpft ist. Eine Erweiterung der Koordination erfordert die anhaltende Einwirkung von Druck.<sup>[4]</sup>

Zur Realisierung einer erhöhten Anzahl von Si-Si-Verknüpfungen bei Normalbedingungen wurden binäre siliciumreiche Phasen bei hohem Druck synthetisiert und abgeschreckt. In den Systemen  $\text{RE-Si}$  ( $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Gd}$ ) wurden bislang unbekannte Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{RE:Si} = 1:5$  erhalten (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Eine zweite neue Cer-Verbindung wird bei einem Verhältnis  $\text{Ce:Si}$  von 1:3.5 beobachtet. Synthesen bei Normaldruck ergeben als siliciumreichste Phasen solche mit den Zusammensetzungen  $\text{RESi}_{2-x}$  ( $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Gd}$ ).<sup>[5]</sup>

In der neuartigen Atomanordnung von  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$ <sup>[6]</sup> treten drei unabhängige Siliciumatome auf, die Koordinationssphären mit vier coplanaren Si-Si-Kontakten bei Si1 ausbilden, fünf bei Si3 in Form einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Umgebung und schließlich sechs bei Si2 (Abbildung 1 oben). Diese homonuklearen Koordinationen werden durch jeweils vier Cer-Atome ergänzt. Die Seltenerdmetallatome weisen gemäß  $[\text{CeSi}_{12}\text{Ce}_2]$  eine Koordinationszahl von 14 auf.



**Abbildung 1.** Atomanordnung von  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$  (oben) sowie  $\text{CeSi}_5$  und  $\text{GdSi}_5$  (unten) und die Koordinationssphären der Siliciumatome. Si-Si-Abstände (in pm) zum nächsten Nachbarn sind durch Linien dargestellt.  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$ : rosa: Si1-Si2 256.77(8), Si2-Si2 249.6(2) und 263.9(1), Si2-Si3 260.42(5), Si3-Si3 251.2(2); orange: Si2-Si2 268.4(1);  $\text{CeSi}_5$ : rosa: Si1-Si1 236.54(6), Si1-Si1 246.26(4); orange: Si1-Si2 274.51(3); Ce-Si 300.94(2)–326.75(5). Die Koordinationssphären der Cer-Atome sind in Abbildung 3 wiedergegeben, Strukturdetails in den Tabellen S1 a–S3 c.

[\*] Dr. A. Wosylus, K. Meier, Dr. Yu. Prots, Dr. W. Schnelle, Dr. H. Rosner, Dr. U. Schwarz, Prof. Yu. Grin  
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe  
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)  
Fax: (+49) 351-4646-4002  
E-Mail: schwarz@cpfs.mpg.de

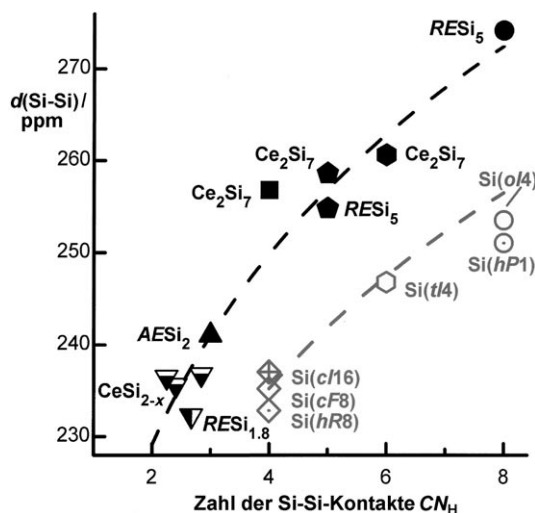
[\*\*] Wir danken Carola J. Müller, Susann Leipe und Knut Range für ihre Unterstützung bei der Präparation, Dr. Gudrun Aufermann, Ulrike Schmidt und Anja Völzke für chemische Analysen sowie Dr. Michael Hanfland, Miriam Schmitt, Dr. Irene Margiolaki, Dr. Andreas Czulucki und Dr. Marcus Schmidt für ihre Hilfe bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen und XAS-Messungen an Synchrotronquellen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003490> zu finden.

Im Strukturmuster von  $\text{CeSi}_5$  und  $\text{GdSi}_5$ <sup>[7]</sup> (Abbildung 1 unten) bildet Si1 drei kurze homonukleare Abstände, und zwei längere Kontakte erweitern die Konnektivität auf fünf. Si2 weist acht dieser langen Kontakte zu Si1 auf. Die Koordination wird von drei bzw. zwei Seltenerdmetallatomen ergänzt. Die Lanthanoidatome selbst sind entsprechend  $[\text{RESi}_{12}\text{Si}_2]$  von vierzehn Siliciumatomen koordiniert.  $\text{CeSi}_5$  und  $\text{GdSi}_5$  sind die ersten Silicide, die ein Strukturmuster vom  $\text{LaGe}_5$ -Typ bilden.<sup>[8]</sup>

Um die Auswirkungen der ungewöhnlichen Siliciumverknüpfungen zu untersuchen, wurde die Abhängigkeit der interatomaren Abstände von der Koordinationszahl, die im Wesentlichen auf Pauli-Abstoßungskräfte zurückgeführt

wird, untersucht. Zu diesem Zweck wird eine empirische Skalierung, die ursprünglich für binäre Verbindungen aufgestellt wurde,<sup>[9]</sup> auf die Konnektivität  $CN_H$  in Siliciumnetzwerken angewendet. Die berechneten Werte folgen den beobachteten mittleren Abständen von Modifikationen des Siliciums mit vier bis acht nächsten Nachbarn sehr genau (Abbildung 2). Dieses Ergebnis motivierte ein analoges



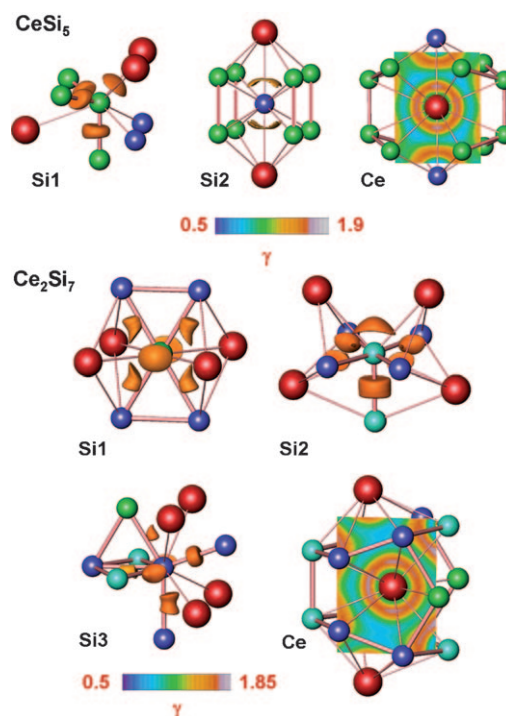
**Abbildung 2.** Konnektivität von Silicium ( $CN_H$ ) und mittlere interatomare Abstände  $d(\text{Si-Si})$  (in pm) in Netzwerken binärer Verbindungen<sup>[10]</sup> und in Modifikationen des Elements.<sup>[4–7]</sup> Die gestrichelten Kurven werden durch Anwendung der Skalierung  $d = d_{\text{ref}}(CN_H/CN_{\text{ref}})^{1/4}$  erhalten.<sup>[9]</sup> Als Referenzabstand wurde  $d_{\text{ref}} = 235.2$  pm für elementares Silicium mit  $CN_{\text{ref}} = 4$ <sup>[11]</sup> verwendet und für Netzwerke binärer Verbindungen mit  $CN_H = 3$  der Wert  $d_{\text{ref}} = 241$  pm, der dem gewichteten Mittel für Siliciumumgebungen in Verbindungen  $\text{AESi}_2$  ( $\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) entspricht.<sup>[12]</sup> Die mittlere Konnektivität von Silicium in Phasen  $\text{RESi}_{1.8}$  ( $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Gd}$ ) und  $\text{CeSi}_{2-x}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) ist durch Defekte auf Werte unter 3 reduziert.<sup>[13]</sup>

Vorgehen zur Beschreibung der Si-Si-Kontakte in Netzwerken binärer Verbindungen.<sup>[10]</sup> Die berechnete Kurve ist in guter Übereinstimmung mit den mittleren Werten von homonuklearen Siliciumkontakten in Erdalkali- und Seltenerdmetallverbindungen (Abbildung 2). Trotzdem zeigt der interatomare Si-Si-Abstand von 285.3 pm für achtfach verknüpft Silicium in Verbindungen  $\text{ACSi}_3$  ( $\text{AuCu}_3$ -Typ,  $\text{AC} = \text{U}, \text{Np}$ <sup>[10]</sup>), dass diese Skalierung nur für Metallatome mit ähnlichen Bindungseigenschaften Gültigkeit besitzt.

Die Hinweise auf spezifische Wechselwirkungen zwischen Metall und Netzwerkatom wurden durch quantenmechanische Rechnungen näher untersucht. Die elektronische Zustandsdichte (DOS; Abbildungen S2 und S3) wurde im Rahmen der LSDA +  $U$ -Näherung berechnet und zeigt metallisches Verhalten für die Verbindungen  $\text{RESi}_3$  in Übereinstimmung mit den elektrischen Widerstandsdaten. Im Unterschied zu anderen siliciumreichen Hochdruckphasen<sup>[14]</sup> wird keine ausgeprägte Pseudo-Bandlücke in der Nähe des Fermi-Niveaus gefunden. Eine genauere Untersuchung der DOS zeigt überwiegend Beiträge von Si 3s, 3p und Ce 5d zu den Valenzbandzuständen (Abbildungen S4 und S5). Überraschenderweise wird auch ein signifikanter Anteil von Ce-5p-„Semi-Core“-Zuständen gefunden.

Eine Analyse der chemischen Bindung im Realraum wird mit dem Elektronenlokalisierbarkeitsindikator (ELI)<sup>[15]</sup> durchgeführt, dessen Werte proportional zu der Ladung sind, die für die Bildung eines Elektronenpaares notwendig ist (ELI-D). Die räumliche Anordnung (Topologie) des ELI zeigt bindende Wechselwirkungen in Systemen mit zumindest partiell kovalentem Charakter an, z.B. in intermetallischen Verbindungen.

Die Verteilung des ELI in der Nähe der Si1-Atome in  $\text{CeSi}_5$  zeigt vier Maxima in der Valenzschale (Abbildung 3 oben). Drei davon sind auf den Si1-Si1-Kontakten angeord-



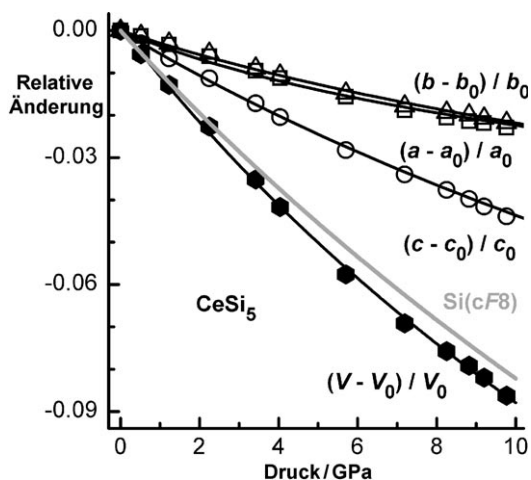
**Abbildung 3.** Elektronenlokalisierbarkeitsindikator in  $\text{CeSi}_5$  und  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$ . Die kürzesten Si-Si-Abstände sind als rosafarbene Linien dargestellt. Der Farbcode der Atome entspricht dem der Abbildung 1. Im Fall von  $\text{CeSi}_5$  zeigt die Isofläche um Si1 vier Attraktoren; die Topologie der Isofläche um Si2 signalisiert Mehrzentrenbindungen zwischen dem Siliciumnetzwerk und Cer. Für  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$  visualisiert die Isofläche um Si1 die Ausbildung von vier Bindungen und zwei Attraktoren, die freien Elektronenpaaren ähneln, die Maxima um Si2 zeigen sechs Bindungen an und die um Si3 fünf Bindungen und ein „freies Elektronenpaar“. Die Darstellung des ELI in der Nähe der Cer-Atome in beiden Verbindungen zeigt die Strukturierung der fünften Schale (siehe Text).

net und belegen kovalente Zweizentrenbindungen innerhalb der gewellten Siliciumschichten. Das vierte Maximum im Dreieck aus Si1 und zwei Cer-Atomen ähnelt stereochemisch aktiven Elektronenpaaren und belegt Cer-Silicium-Wechselwirkungen. Trotz kurzer Si2-Si1-Abstände sind die ELI-Attraktoren in Richtung der Ce-Si2-Kontakte verschoben. Im Zusammenhang mit der Beteiligung von „Semi-Core“-Zuständen an der chemischen Bindung zeigt dieser Befund eine Mehrzentrenwechselwirkung zwischen den Silicium- und Cer-Atomen an. Eine ausgeprägte Strukturierung der fünften Schale von Cer (Abbildung 3 oben) gibt einen zusätzlichen

Hinweis auf eine Beteiligung von Zuständen der vorletzten Schale (Semi-Core) an der chemischen Bindung.<sup>[16]</sup> Die fehlende sphärische Symmetrie der ELI-Verteilung in  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$  (Abbildung 3 unten) belegt eine ähnliche gerichtete Mehrzentrenbindung zwischen Netzwerk- und Metallatomen.

Die Strukturierung der Semi-Core-Schale der Cer-Atome und die Mehrzentrenwechselwirkungen sind grundsätzlich verschieden von der Bindungssituation in elektronenpräzisen Zintl-Phasen und Elektronenüberschuss-Käfigverbindungen. In letzteren werden diskrete ELF-Maxima, die hier Zweizentrenbindungen anzeigen, ausschließlich innerhalb des polyanionischen Netzwerks beobachtet,<sup>[14]</sup> und die inneren Schalen der Metallatome weisen sphärische Symmetrie auf.

Die unterschiedlichen Bindungen in  $\text{CeSi}_5$  werden von den druckinduzierten Strukturänderungen direkt widerspiegelt. Obwohl die Volumenabnahme (Abbildung 4 und



**Abbildung 4.** Relative Änderungen der Volumina und Gitterparameter von  $\text{CeSi}_5$  in Abhängigkeit vom Druck. Messdaten sind als Symbole dargestellt und angepasste Murnaghan-Funktionen<sup>[17]</sup> als Linien (Tabellen S4 und S5). Die graue Kurve gibt zum Vergleich die Volumenänderung von Silicium mit Diamantstruktur,  $\text{Si}(cF8)$ , wieder.

Tabelle S4) eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zu derjenigen von Silicium mit Diamantstruktur,  $\text{Si}(cF8)$ , aufweist, zeigt das binäre Silicid eine ausgeprägte Anisotropie. Die weniger kompressiblen Achsen  $a$  und  $b$  sind parallel zu den Schichten ausgerichtet, welche die Si-Si-Zweizentrenwechselwirkungen enthalten (Abbildung 3). Die höhere Kompressibilität in Richtung  $[001]$  wird der geringeren Steifheit der Si-Ce-Mehrzentrenbindungen zugeordnet, welche die Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen.

In Übereinstimmung mit der berechneten elektronischen Zustandsdichte (Abbildung S2) zeigen die Werte des spezifischen elektrischen Widerstands bei Raumtemperatur ( $\text{GdSi}_3$ :  $100 \mu\Omega \text{ cm}$ ,  $\text{CeSi}_5$ :  $140 \mu\Omega \text{ cm}$ ,  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$ :  $40 \mu\Omega \text{ cm}$ ) und die Temperaturabhängigkeiten  $\rho(T)$  metallisches Verhalten an (Abbildung S6a und Einschub in S6b). Aus der magnetischen Suszeptibilität  $\chi(T)$  von  $\text{GdSi}_5$  (Abbildung S6b) ergibt sich ein effektives magnetisches Moment von  $8.33 \mu_B$ , das mit dem Wert von  $\text{Gd}^{3+}$  mit  $4f^7$ -Konfiguration gut übereinstimmt. Die magnetischen Suszeptibilitäten der Cer-Verbindungen

(Abbildung S6c) belegen Curie-ähnliches Verhalten bei tiefen Temperaturen und entsprechen nur geringen effektiven magnetischen Momenten ( $\text{CeSi}_5$ :  $\mu_{\text{eff}}/\text{F.E.} = 0.22 \mu_B$ ;  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$ :  $\mu_{\text{eff}}/\text{F.E.} = 0.33 \mu_B$ ). Würde eine statische Mischung  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  und ein Wert von  $\mu_{\text{frei}} = 2.54 \mu_B$  für  $\text{Ce}^{3+}$  angenommen, so resultierten nur kleine Anteile von Atomen mit  $4f^1$ -Konfiguration. Eine Erhöhung der zeitlichen Auflösung durch Einsatz von Röntgenabsorptionsspektroskopie im Bereich der  $L_{\text{III}}$ -Kante von Cer (Abbildung S7) ergibt jedoch eine effektive Valenz von 3.4(2) und 3.3(2) für  $\text{CeSi}_5$  und  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$ . Diese Befunde belegen eine schnelle Fluktuation der  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Zustände und sind im Einklang mit einer zwischenvallenten Oxidationsstufe von Cer in beiden Verbindungen. Eine Beschreibung mit lokalisierten Konfigurationen ist zur Beschreibung der elektronischen Struktur völlig unzureichend.

Die hier beschriebenen Synthesen bei extremen Bedingungen sind eine geeignete Methode zur Herstellung von Netzwerken mit einzigartigen Topologien und Bindungssituationen von Tetrelatomen, die mit den ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Seltenerdmetallen kombiniert werden können. Für Netzwerke zeigt eine Skalierung der interatomaren Abstände mit der Zahl der Si-Si-Kontakte gute Übereinstimmung mit Strukturdaten von Elementmodifikationen und binären Siliciden, aber nur quantenmechanische Rechnungen zeigen eindeutig die gerichteten Mehrzentrenbindungen zwischen Cer- und Siliciumatomen, zu denen Semi-Core-Zustände des Cers beitragen. Kurz gesagt bilden die Verbindungen  $\text{RESi}_5$  ( $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Gd}$ ) und  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$  eine neue Klasse binärer Silicide neben den gut bekannten elektronenpräzisen Zintl-Phasen und der kleinen Zahl von Netzwerkverbindungen mit Elektronenüberschuss.

## Experimentelles

Die Synthese der Ausgangsverbindungen und die Handhabung der Materialien (mit Ausnahme der Hochdruckversuche) wurde in Handschuhkästen unter Argon durchgeführt ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2 \leq 0.5 \text{ ppm}$ ). Als Ausgangsstoffe dienten Mischungen  $\text{RESi}_{2-x}$  ( $\text{RE} = \text{Ce}$ , Ames 99.92%;  $\text{Gd}$  Lamprecht, 99.9%) und  $\text{Si}(cF8)$  (Alpha Aesar, 99.9999%). Für die Hochdrucksynthesen wurde ein Walker-Modul<sup>[18]</sup> mit Bornitridtiegeln benutzt. Nach Heizen auf 1400(140) K ( $\text{Ce}_2\text{Si}_7$ ), 1100(110) K ( $\text{CeSi}_5$ ) oder 870(90) K ( $\text{GdSi}_3$ ) über einige Stunden bei einem Druck von 10(1) GPa wurden die metastabilen Produkte (Abbildungen S8a und S8b) vor der Druckentlastung auf Raumtemperatur abgeschreckt.  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$  wurde in Form kleiner Kristalle erhalten,  $\text{GdSi}_3$  und auch  $\text{CeSi}_5$  als kristalline Pulver.

Die chemische Analyse von drei unterschiedlichen Proben, die Mischungen aus  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$  und  $\text{CeSi}_5$  enthielten, mit der Trägergas-Heißextraktions-Methode ergab im Mittel 0.27(5) At.-% Sauerstoff, 0.6(4) At.-% Stickstoff und 0.01(1) At.-% Wasserstoff. Die energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDXS, Philips XL30 Rasterelektronenmikroskop) eines Einkristalls von  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$  bestätigte ausschließlich die Anwesenheit von Silicium und Cer.

Gitterparameter wurden mit dem Programmpaket WinCSD<sup>[19]</sup> bestimmt, Verfeinerungen der Kristallstrukturen unter Verwendung vollständiger Reflexprofile mit WinCSD und GSAS<sup>[20]</sup> durchgeführt. Hochdruckbeugungsexperimente wurden an der ESRF (ID 09A,  $\lambda = 40.11 \text{ pm}$ ) mit der Diamantstempelzellentechnik realisiert. Dabei wurde eine 4:1-Mischung aus Methanol und Ethanol als Druckmedium und Rubin zur Druckmessung verwendet.<sup>[21]</sup>

Die Proben für Messungen physikalischer Eigenschaften waren polykristalline Stücke ( $m < 10 \text{ mg}$ ). Die Magnetisierung wurde im



Bereich von 1.8 K bis 400 K in externen Feldern  $\mu_0 H$  von 0 T bis 7 T in einem SQUID-Magnetometer (MPMS XL-7, Quantum Design) gemessen. Der elektrische Widerstand von  $\text{GdSi}_5$  und  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$  wurde mit einer Gleichstrom-Vierpunktprobe bestimmt (4 K–320 K), derjenige einer  $\text{CeSi}_3$ -Probe mit Wechselstrom (1.8 K–320 K) (PPMS, Quantum Design). Durch die ungenau definierten Abmessungen von Proben und Kontakten wird die Ungenauigkeit der Werte für den elektrischen Widerstand auf  $\pm 30\%$  geschätzt.

Berechnungen der elektronischen Struktur und der chemischen Bindung wurden für  $\text{CeSi}_3$  und  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$  mit dem Programmpaket TB-LMTO-ASA durchgeführt.<sup>[22,23]</sup> Das Austauschpotential nach Barth und Hedin<sup>[24]</sup> wurde für die skalar-relativistischen LDA-Rechnungen verwendet. Folgende Radien liegen den spinpolarisierten Berechnungen zugrunde:  $\text{CeSi}_3$ :  $r(\text{Ce}) = 210.7$  pm,  $r(\text{Si1}) = 145.4$  pm,  $r(\text{Si2}) = 152.8$  pm;  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$ :  $r(\text{Ce}) = 198.6$  pm,  $r(\text{Si1}) = 153.5$  pm,  $r(\text{Si2}) = 145.2$  pm,  $r(\text{Si3}) = 146.2$  pm. Basissatz:  $\text{Ce}(6s, 5d, 4f)$  und  $\text{Si}(3s, 3p)$ ;  $\text{Ce}(6p)$ - und  $\text{Si}(3d)$ -Funktionen heruntergefaltet. Der Elektronenlokalisierbarkeitsindikator (ELI)<sup>[15]</sup> wurde in der Darstellung ELI-D verwendet.<sup>[25]</sup>

Berechnungen der elektronischen Struktur, die die starken Korrelationen der 4f-Elektronen berücksichtigen, wurden im Rahmen des „full-potential non-orthogonal local-orbital minimum basis“-Programms FPLO 9.00–34<sup>[26]</sup> durchgeführt. Für die skalar-relativistischen Berechnungen in der lokalen Spindichtenäherung (LSDA) wurde das Austausch- und Korrelationspotential von Perdew und Wang verwendet.<sup>[27]</sup> Die starken Korrelationen der 4f-Elektronen wurden mit einer Mean-field-artigen Methode innerhalb des LSDA +  $U$ -Ansatzes beschrieben.<sup>[28]</sup> Zur Korrektur der Doppelzählung wurde das „fully-localized limit“-Schema<sup>[29]</sup> mit  $U$ -Werten zwischen 6 eV und 10 eV verwendet; die resultierenden Valenzbänder bleiben im Wesentlichen unverändert mit Ausnahme der lokalisierten 4f-Zustände.

Eingegangen am 8. Juni 2010

Online veröffentlicht am 15. Oktober 2010

**Stichwörter:** Cer · Chemische Bindung · Gadolinium · Hochdrucksynthesen · Silicide · Strukturaufklärung

- [1] a) J. D. Corbett, *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. M. Kauzlarich), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, S. 139; b) R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, *20*, 1; c) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33; d) A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley Interscience, New York, **1977**; e) H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 694.
- [2] a) D. Connétable, V. Timoshevskii, B. Masenelli, J. Beille, J. Marcus, B. Barbara, A. M. Saitta, G.-M. Rignanese, P. Mélinon, S. Yamanaka, X. Blase, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 247001; b) K. Moriguchi, S. Munetoh, A. Shintani, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 7138; c) J. Gryko, P. F. McMillan, R. F. Marzke, G. K. Ramachandran, D. Patton, S. K. Deb, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, R7707; d) A. Ammar, C. Cros, M. Pouchard, N. Jaussaud, J.-M. Bassat, G. Villeneuve, M. Duttine, M. Ménétrier, E. Reny, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 393; e) G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 178; f) M. Beekman, G. S. Nolas, *J. Mater. Sci.* **2008**, *18*, 842; g) G. A. Slack in *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Hrsg.: D. M. Rowe), Chemical Rubber, Boca Raton, **1995**, Kap. 34; h) S. Paschen M. Baenitz, V. H. Tran, A. Rabis, F. Steglich, W. Carrillo-Cabrera, Yu. Grin, A. M. Strydom, P. de V. J. Du Plessis, *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 1183.
- [3] a) S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, M. Yasukawa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 56; b) H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1460.
- [4] a) R. H. Wentorf, Jr., J. S. Kasper, *Science* **1963**, *139*, 338; b) R. J. Needs, R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 5390; c) M. I. McMahon, R. J. Nemes, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 8337; d) M. I. McMahon, R. J. Nemes, N. G. Wright, D. R. Allen, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 739; e) M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, K. Takemura, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1197. Übersichtsartikel: f) U. Schwarz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 376.
- [5] a) E. I. Gladyshevskii, I. I. Kripyakevich, *J. Struct. Chem.* **1964**, *5*, 789; b) A. Raman, *Trans. Indian Inst. Met.* **1968**, *21*, 5; c) E. Houssay, A. Roualt, O. Thomas, R. Madar, J. P. Senateur, *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *38*, 156; d) S. A. Shaheen, J. S. Schilling, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 6880; e) F. Weitzer, J. C. Schuster, J. Bauer, B. Jounel, *J. Mater. Sci.* **1991**, *26*, 2076; f) M. Kohgi, M. Ito, T. Sato, H. Asano, T. Ishigaki, F. Izumi, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *90/91*, 433; g) R. Madar, E. Houssay, A. Rouault, J. P. Senateur, B. Lambert, C. Meneau d'Anterrosches, J. Pierre, J. Pelissier, *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 2126; h) E. Houssay, A. Rouault, O. Thomas, R. Madar, J. P. Senateur, *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *38*, 156; i) S. Auffret, J. Pierre, B. Lambert-Andron, R. Madar, E. Houssay, D. Schmitt, E. Siaud, *Phys. B* **1991**, *173*, 265; Übersicht über Ce-Si-Phasen: j) M. V. Bulanova, P. N. Zheltov, K. A. Meleshevich, P. A. Saltykov, G. Effenberg, *J. Alloys Compd.* **2002**, *345*, 110; k) P. Schobinger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, *J. Alloys Compd.* **1993**, *198*, 47.
- [6]  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$ : Raumgruppe  $Cmmm$ ,  $a = 708.93(7)$  pm,  $b = 996.44(7)$  pm,  $c = 448.68(4)$  pm,  $Z = 2$ ,  $R_{\text{int}} = 0.018$  für 350 Reflexe mit  $2\theta_{\text{max}} = 66.85^\circ$ ,  $R1 = 0.017$  für 19 verfeinerte Parameter und 340 beobachtete Reflexe mit  $I \geq 2\sigma$ . Ce auf  $4i$  (0, 0.29620(2), 0); Si1 auf  $2c$  (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ); Si2 auf  $8q$  (0.1893(1), 0.13244(9),  $\frac{1}{2}$ ); Si3 auf  $4g$  (0.1772(2), 0, 0). Details in den Tabellen S1 a und S1 b.
- [7]  $\text{CeSi}_3$ : Raumgruppe  $Immm$ ,  $a = 377.74(3)$  pm,  $b = 601.89(4)$  pm,  $c = 929.79(6)$  pm,  $Z = 2$ ,  $R_{\text{wp}} = 0.071$  und  $R_p = 0.053$ . Ce auf  $2a$  (0, 0, 0), Si1 auf  $8l$  ( $\frac{1}{2}$ , 0.30350(7), 0.82760(5)), Si2 auf  $2d$  (0,  $\frac{1}{2}$ , 0). Details in den Tabellen S2 a–S2 c.  $\text{GdSi}_3$ :  $a = 377.50(8)$  pm,  $b = 603.2(1)$  pm,  $c = 923.3(3)$  pm,  $R_{\text{wp}} = 0.021$  und  $R_p = 0.017$ . Ce auf  $2a$  (0, 0, 0), Si1 auf  $8l$  ( $\frac{1}{2}$ , 0.3069(2), 0.8270(2)), Si2 auf  $2d$  (0,  $\frac{1}{2}$ , 0). Abstände (in pm): Si1–Si1 233.0(2), Si1–Si1 246.1(2), Si1–Si2 273.3(1); Gd–Si 301.60(5)–323.6(2). Details in den Tabellen S3 a–3 c.
- [8] H. Fukuoka, S. Yamanaka, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 094501.
- [9] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [10] a) T. Miyadai, H. Mori, T. Oguchi, Y. Tazuke, H. Amitsuka, T. Kuwai, Y. Miyako, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104/107*, 47; b) A. Kaufmann, B. Cullity, G. Bitsianes, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **1957**, *209*, 23; c) H. R. Ott, F. Hulliger, H. Rüdiger, F. Fisk, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 1329; d) F. Benesovsky, H. Nowotny, W. Rieger, H. Rassaerts, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 221; e) T. A. Badaeva, L. I. Dashevskaya, *Phys. Chem. Alloys Refr. Compds.* **1972**, *123*; f) A. E. Dwight, *Report ANL* **1982**, 1; g) K. Remschnig, T. Le Bihan, H. Noel, P. Rogl, *J. Solid State Chem.* **1992**, *97*, 391; h) B. R. T. Frost, J. T. Maskrey, *J. Inst. Met.* **1953/1954**, *82*, 171; i) L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 783; j) J. Gal, I. Yaar, S. Fredo, I. Halevy, W. Potzel, S. Zwirner, G. M. Kalvius, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 5351.
- [11] National Institute of Standards and Technology, *Si Powder Standard Reference Material 640c*, Gaithersburg, **2000**.
- [12] a) J. Evers, G. Oehlinger, A. J. Weiss, *J. Solid State Chem.* **1977**, *20*, 173; b) J. Evers, G. Oehlinger, A. J. Weiss, *J. Less-Common Met.* **1980**, *69*, 399; c) J. Evers, *J. Solid State Chem.* **1980**, *32*, 77; d) J. Evers, *J. Solid State Chem.* **1978**, *24*, 199; e) J. Evers, *J. Solid State Chem.* **1979**, *28*, 369; f) S. Dick, G. Oehlinger, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 232.
- [13] Hier wurden nur Defektstrukturen vom  $\text{GdSi}_{1.4}$ - (J. A. Perri, I. Binder, B. Post, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 616) und  $\text{ThSi}_2$ -Typ (G. Brauer, A. Mitius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, *249*, 325) von Phasen  $\text{RESi}_{2-x}$  berücksichtigt,<sup>[5]</sup> für welche die Zusammensetzung

- zung verfeinert oder unabhängig bestimmt wurde. Muster vom  $\text{AlB}_2$ -Typ wurden nicht einbezogen, da eine neuere Arbeit zu Phasen  $\text{RESi}_{2-x}$  ( $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}$ ;  $x = 0.33$ ),  $\text{Dy}_3\text{Si}_5$  und  $\text{Ho}_3\text{Si}_5$  die Bildung von Überstrukturen beschreibt, die die Bindungslängen substantiell verändern, siehe: J. Roger, V. Babizhetskyy, R. Jardin, R. Guerin, C. Moinet, U. Burkhardt, J.-F. Halet, *Z. Kristallogr.* **2006**, 221, 502. Die Phase  $\text{CeSi}_{1.82}$  (T. Leisegang, D. C. Meyer, T. Doert, G. Zahn, T. Weißbach, D. Souptel, G. Behr, P. Paufler, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 128) wurde nicht aufgenommen, da Modulationen der Kristallstruktur periodische Änderungen der interatomaren Abstände hervorrufen.
- [14] a) A. Wosylus, Yu. Prots, U. Burkhardt, W. Schnelle, U. Schwarz, Yu. Grin, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 773; b) A. Wosylus, Yu. Prots, U. Burkhardt, W. Schnelle, U. Schwarz, Yu. Grin, *Z. Naturforsch. B* **2006**, 61, 1485.
- [15] M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 97, 651.
- [16] a) F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5724; b) M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, 108, 150.
- [17] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1944**, 50, 244.
- [18] a) D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, 75, 1020; b) H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 330.
- [19] L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalii, Yu. Grin, V. K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wölfel, *Mater. Sci. Forum* **1993**, 133–136, 335.
- [20] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86, **2004**.
- [21] a) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **1975**, 46, 2774; b) H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **1978**, 49, 3276.
- [22] O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *Das Programm TB-LMTO-ASA*. Version 4.7. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1999**.
- [23] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 3060.
- [24] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629.
- [25] a) M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, 106, 1499; b) M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, 135, 43.
- [26] K. Koepernik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1743.
- [27] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [28] H. Eschrig, K. Koepernik, I. Chaplygin, *J. Solid State Chem.* **2003**, 176, 482.
- [29] M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14211.