

УДК 546.548.55

МОНОКРИСТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОЛУК СИСТЕМИ Ca-Li-Si

І. Чумак, В. Павлюк, В. Давидов, Г. Дмитрів

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: i_chumak@franko.lviv.ua

Методом монокристала уточнено кристалічну структуру двох тернарних силіцидів – Ca_2LiSi_3 : просторова група $Pn\bar{m}$, $a=11,252(4)$ Å, $b=10,487(3)$ Å, $c=4,393(1)$ Å, $V=518(4)$ Å³, $Z=4$, $2\theta_{\text{max}}=69,90^\circ$, 694 незалежних рефлексів з $F_0 \geq 4F(\sigma)$, $R(F) = 0,0320$; та CaLiSi_2 : просторова група $Pnna$, $a=7,968(6)$ Å, $b=3,800(3)$ Å, $c=10,715(8)$ Å, $V=324,5(8)$ Å³, $Z=4$, $2\theta_{\text{max}}=68,87^\circ$, 482 незалежних рефлексів з $F_0 \geq 4F(\sigma)$, $R(F) = 0,0792$.

Ключові слова: тернарні силіциди, монокристалічні дослідження, кристалічна структура.

Під час дослідження фазових рівноваг у потрійній системі Ca-Li-Si ми одержали монокристали тернарних силіцидів Ca_2LiSi_3 та CaLiSi_2 . Сплави одержували в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону під тиском $1,01 \cdot 10^5$ Па шляхом сплавлення шихти, яка складалася з наважок чистих металів (вміст основного металу Ca – 0,995 мас. частки, Li – 0,982 мас. частки, Si – 0,9999 мас. частки). Для одержання монокристалів сплави запаювали у танталові тиглі в атмосфері аргону, нагрівали до 1200°C зі швидкістю 5°C , витримували при цій температурі протягом 1 год, охолоджували до кімнатної температури.

Якість монокристалів перевіряли за лауєграмами, масиви інтенсивностей одержували на дифрактометрі ДАРЧ-1, використовуючи $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання. $\theta/2\theta$ метод сканування. Кристалічні структури силіцидів розв'язано прямими методами з наступним застосуванням послідовних синтезів Фур'є. Повноматричне уточнення МНК для координат та ізотропних теплових параметрів атомів проведено на основі масиву $F(hkl)$. Всі обчислення проводили за допомогою пакетів програм CSD [3] та SHELX-93 [4]. Дані про кристалічні структури сполук Ca_2LiSi_3 , CaLiSi_2 та їх уточнення наведено в табл. 1, 2, координати атомів у табл. 3 і 4, параметри теплового коливання в анізотропному наближенні – в табл. 5 і 6, відповідно.

Кристалічну структуру тернарних силіцидів Ca_2LiSi_3 та CaLiSi_2 досліджували раніше, але без врахування анізотропного наближення для уточнення теплових параметрів атомів. Згідно з літературними даними для Ca_2LiSi_3 [1]: просторова група $Pn\bar{m}$, $a = 11,24(2)$ Å, $b = 10,50(2)$ Å, $c = 4,39(1)$ Å, $R(F) = 0,092$; CaLiSi_2 [2]: просторова група $Pnna$, $a = 7,98(2)$ Å, $b = 3,80(1)$ Å, $c = 10,69(2)$ Å, $R(F) = 0,078$.

Таблиця 1

Дані про кристалічну структуру сполуки Ca_2LiSi_3 та її уточнення

Просторова група	<i>Pnmm</i>
<i>a</i> , Å	11,252(4)
<i>b</i> , Å	10,487(3)
<i>c</i> , Å	4,393(1)
<i>V</i> , Å ³	518,4(5)
Кількість формульних одиниць, <i>Z</i>	4
Розрахована густина (ρ , 1/см ³)	2,196(2)
Коефіцієнт абсорбції (1/см)	25,77
Випромінювання та довжина хвилі (λ , Å)	Mo, 0,71073
Дифрактометр	ДАРЧ
Обмеження	$F(hkl) > 4 \text{ sig}(F)$
Вагова схема	$1 [\text{sig}(F)^2 + 0,0008F(\text{obs})^2]$
Кількість вільних параметрів	37
$2\theta_{\text{max}}$, $\sin \theta_{\text{max}}$	69,96°, 0,806
Кількість рефлексів	712
Кількість незалежних рефлексів	694
R_{sig} , R_{exp} , R_F , R_w	0,0472, 0,0155, 0,0520, 0,0358
Фактор добротності (GooF)	1,010

Таблиця 2

Координати атомів у структурі сполуки Ca_2LiSi_3

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} , Å ²
Ca1	4(g)	0,9240(1)	0,3215(1)	0	0,99(2)*
Ca2	4(g)	0,1511(1)	0,0506(1)	0	0,91(2)*
Si1	4(g)	0,5992(1)	0,0343(1)	0	0,88(3)*
Si2	4(g)	0,3665(1)	0,7446(1)	0	0,82(3)*
Si3	4(g)	0,4600(1)	0,3913(1)	0	0,78(3)*
Li	4(g)	0,2196(10)	0,3616(11)	0	1,5(2)*

$$*B_{\text{eq}} = [1/3[B_{11} a^2 a^2 + \dots 2B_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha)]]$$

Таблиця 3

Параметри теплового коливання в анізотропному наближенні (Å²)
в структурі сполуки Ca_2LiSi_3

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	$B_{13}=B_{23}$
Ca1	1,10(4)	0,95(4)	0,94(4)	0,08(3)	0
Ca2	0,84(4)	1,05(4)	0,84(4)	0,00(3)	0
Si1	0,70(5)	0,80(5)	1,14(6)	-0,05(4)	0
Si2	0,88(5)	0,76(5)	0,81(6)	0,02(4)	0
Si3	0,79(5)	0,68(5)	0,89(6)	-0,01(4)	0
Li1	1,3(4)	1,6(4)	1,7(4)	-0,4(3)	0

$$*T = \exp[-1/4(B_{11} a^2 h^2 + \dots 2B_{23} b^* c^* k l)].$$

Таблиця 4

Дані про кристалічну структуру сполуки CaLiSi₂ та її уточнення

Просторова група	<i>Pnna</i>
<i>a</i> , Å	7,968(6)
<i>b</i> , Å	3,800(3)
<i>c</i> , Å	10,715(8)
<i>V</i> , Å ³	324,5(8)
Кількість формульних одиниць, <i>Z</i>	4
Розрахована густина (ρ , 1/см ³)	2.112(5)
Коефіцієнт абсорбції (1/см)	22,45
Випромінювання та довжина хвилі (λ , Å)	Mo, 0,71069
Дифрактометр	ДАРЧ
Обмеження	F(hkl) > 4 sig(F)
Вагова схема	1 [sig(F) ² - 0.0055F(obs) ²]
Кількість вільних параметрів	25
$2\theta_{max}$, $\sin \theta_{max}$	68.8°, 0.796
Кількість рефлексів	746
Кількість незалежних рефлексів	482
R_{int} , R_{eq} , R_F , R_w	0.0612, 0.0992, 0.0792, 0.0852
Фактор добротності (Goof)	1.170

Таблиця 5

Координати атомів у структурі сполуки CaLiSi₂

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_e , Å ²
Ca	4(c)	0.6346(3)	1/4	0.6362(2)	1.12(4)*
Si1	4(c)	0.6657(4)	1/4	0.3266(3)	1.04(6)*
Si2	4(c)	0.2305(4)	1/4	0,5694(3)	1.04(6)*
Li	4(c)	0.001(2)	1/4	0.388(2)	1.1(4)*

$$*B_e = [1/3(B_{11} a^2 a^2 + \dots + 2B_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha))].$$

Таблиця 6

Параметри теплового коливання в анізотропному наближенні (Å²) в структурі сполуки Ca₂LiSi₃

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	$B_{12}=B_{23}$
Ca	1.09(7)	1.12(7)	1.15(8)	0,10(6)	0
Si1	1.02(9)	1.12(7)	1.15(8)	-0,04(9)	0
Si2	1,09(9)	0,99(10)	1,05(10)	-0,10(9)	0
Li	0,7(5)	1,6(7)	1,2(6)	-0,0(5)	0

$$*T = \exp[-1/4(B_{11} a^2 h^2 + \dots + 2B_{23} b^* c^* k l)].$$

Кристалічні структури силіцидів Ca₂LiSi₃ і CaLiSi₂ можна описати як різноманітне укладання тригональних призм з атомами Si всередині.

Спільним у структурі цих сполук є чергування комплексів з тригональних призм у вигляді ланцюгів, витягнутих вздовж періоду середньої довжини, які є на різних висотах (ця різниця дорівнює половині трансляції вздовж найменшого періоду). Таке чергування відбувається, відповідно, вздовж найдовшого періоду. Відмінності в укладенні: тригональні призми зв'язані в ланцюги за допомогою спільних граней (у структурі сполуки Ca_2LiSi_3 , рис. 1), тригональні призми зв'язані за допомогою спільних ребер (у структурі сполуки CaLiSi_2 , рис. 2).

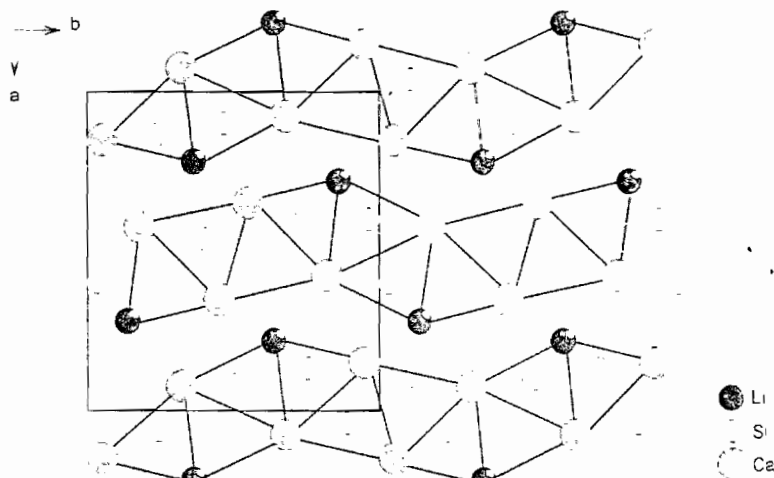


Рис. 1. Укладання тригональних призм у структурі сполуки Ca_2LiSi_3

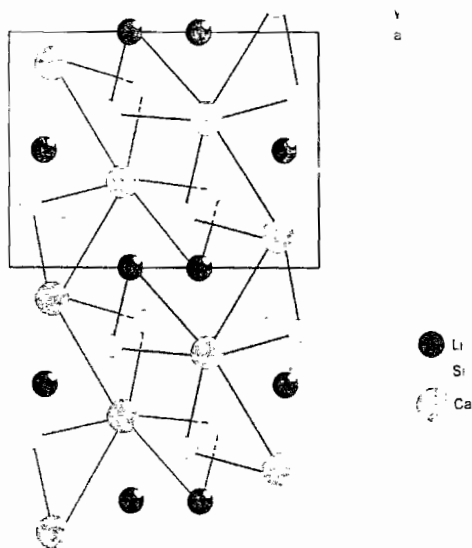


Рис. 2. Укладання тригональних призм у структурі сполуки CaLiSi_2

1. Müller W., Schäfer H., Weiss H. Die Struktur der Phasen Ca_2LiSi_3 und Ca_2LiGe_3 // Zeitschrift für Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie. 1971. Vol: 26B. P. 5-7.
2. Müller W., Schäfer H., Weiss H. Zur Kenntnis der Phasen CaLiSi_2 und CaLiGe_2 // Zeitschrift für Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie. 1971. Vol. 26B. P. 534-536.
3. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю., Печарский В.К., Фундаменский В.С. Пакет программ для структурного анализа кристаллов CSD. Общее описание. Львов, 1990.
4. Scheldrick G.M. SHELXL-93. Program for refining of crystal structures refinement. University of Göttingen. Germany, 1993.

SINGLE CRYSTAL INVESTIGATIONS IN THE Ca-Li-Si SYSTEM

I. Chumak, V. Pavlyuk, V. Davydov, G. Dmytriv

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: i_chumak@franko.lviv.ua*

The crystal structure of the two ternary silicides was determined using single crystal method – Ca_2LiSi_3 : space group $Pn\bar{m}$, $a=11.252(4)$ Å, $b=10.487(3)$ Å, $c=4.393(1)$ Å, $V=518(4)$ Å³, $Z=4$, $2\theta_{\text{max}}=69.90^\circ$, 694 independent reflections with $F_0 \geq 4F(\theta)$, $R(F)=0.0320$; and CaLiSi_2 : space group $Pnna$, $a=7.968(6)$ Å, $b=3.800(3)$ Å, $c=10.715(8)$ Å, $V=324.5(8)$ Å³, $Z=4$, $2\theta_{\text{max}}=68.87^\circ$, 482 independent reflections with $F_0 \geq 4F(\theta)$, $R(F)=0.0792$.

Key words: ternary silicides, single crystal investigations, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2004

Прийнята до друку 04.02.2005