

УДК 546:548.736.5

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{La}_5\text{Si}_{2,29}\text{In}_{0,71}$

Г. Ничипорук, Я. Галаджун, З. Шпирка, Я. Каличак, В. Заремба

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

Синтезовано монокристали нової сполуки $\text{La}_5\text{Si}_{2,29}\text{In}_{0,71}$ та методом рентгенівської дифракції визначено її кристалічну структуру. Структура сполуки належить до типу $\text{Mo}_5\text{B}_2\text{Si}$ (ПГ $I4/mcm$, СП $tI32$, $a = 0,8101(1)$, $c = 1,4498(3)$ нм, $R_1 = 0,0378$ для 396 відбить hkl).

Ключові слова: індій, кристалічна структура, метод монокристалів.

Під час дослідження взаємодії компонентів у системі La–Si–In при 870 K [1] ми виявили існування тернарного індику складу $\sim\text{La}_3\text{SiIn}$. Складна дифракційна картина, отримана за порошковими даними, не дала змоги уточнити кристалічну структуру нової сполуки методом порошку, а якісних, придатних для рентгенівського дослідження монокристалів не було. Метою подальшого дослідження був синтез монокристалів для вивчення кристалічної структури названої сполуки.

Монокристали синтезували двома способами – тривалим гомогенізувальним відпалом сплаву складу $\text{La}_{60,0}\text{Si}_{20,0}\text{In}_{20,0}$ у вакуумованій кварцовій ампулі при 600 °C протягом трьох місяців (I) та нагріванням в інертній атмосфері (газ Ar) спресованої таблетки з порошку сплаву такого самого складу в запаяному танталовому контейнері до 1050 °C з подальшим повільним охолодженням до кімнатної температури (II). Якісний та кількісний EDX аналіз монокристалів (електронний сканувальний мікроскоп Philips 515-PV9800, Інститут низьких температур та структурних досліджень ПАН, м. Вроцлав, Польща), отриманих в обох випадках, привів до таких результатів – $\text{La}_{58,9}\text{Si}_{21,6}\text{In}_{19,5}$ (I) та $\text{La}_{63,1}\text{Si}_{26,2}\text{In}_{10,7}$ (II). Ці дані, а також аналіз порошкограм синтезованих зразків засвідчили можливе існування двох різних тернарних сполук у системі La–Si–In. Нижче наведено результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{La}_{63,1}\text{Si}_{26,2}\text{In}_{10,7}$ (II), вивчення кристалічної структури сполуки $\text{La}_{58,9}\text{Si}_{21,6}\text{In}_{19,5}$ (I) буде предметом окремої публікації.

Методом Лауе (камера РКВ-86, МоК-випромінювання) визначено належність кристала сполуки II до тетрагональної сингонії. Подальше дослідження проведено на підставі рентгенівських даних, одержаних за допомогою монокристалного автоматичного дифрактометра KM-4 CCD Kuma Diffraction (МоК $_{\alpha}$ -випромінювання). Аналізом дифракційних даних з монокристала сполуки II встановлено об'ємноцентровану тетрагональну елементарну комірку та можливі просторові групи $I4/mcm$, $I4cm$ та $I\bar{4}c2$. Структуру розшифровано в просторовій групі $I4/mcm$ прямими методами й уточнено в анізотропному наближенні (комплекс програм SHELX-97 [2]). Під час уточнення структури значення ізотропних теплових параметрів у правильних системах точок (ПСТ) $4c$, зайнятій атомами лантану, та $4a$, зайнятій атомами індію,

виявились завеликими. Це може свідчити про бажане менше розсіяння рентгенівських променів електронами атомів у цих положеннях. Статистичне розміщення атомів La/In у положенні 4c, подібно до Tm/In у структурі сполуки $Tm_{4,83}Ni_2In_{1,17}$ [3], призвело до появи надлишку електронної густини та погіршення показників достовірності структури. Тоді як заповнення положення 4a атомами статистичної суміші індію та силіцію суттєво поліпшило модель. Деталі експерименту та результати розрахунків наведено в табл. 1. Сполука уточненого складу $La_5Si_{2,29}In_{0,71}$ належить до структурного типу Mo_5B_2Si [4]. Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки наведено в табл. 2, міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – у табл. 3.

Таблиця 1

Деталі експерименту та результати розрахунку
кристалічної структури сполуки $La_5Si_{2,29}In_{0,71}$

Емпірична формула	$La_5Si_{2,29(1)}In_{0,71(1)}$
Температура	293 К
Випромінювання	MoK_{α} , 0,071073 нм
Просторова група, Z	$I4/mcm$ (№ 140), 4
Параметри комірки, нм	$a = 0,8101(1)$ $c = 1,4498(3)$
Об'єм комірки, нм ³	$V = 0,9514(3)$
Розрахована густина, г/см ³	6,042
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	24,49
$F(000)$	1448
Межі θ під час знімання кристала	3,5° до 30,0°
Межі hkl	$-11 \leq h \leq 9; -11 \leq k \leq 10; -18 \leq l \leq 20$
Загальна кількість рефлексів	5347
Незалежні рефлекси	396 ($R_{int} = 0,0623$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	378 ($R_{\sigma} = 0,0229$)
Дані / параметри	396 / 17
Goodness-of-fit по F^2	1,228
Кінцеві R-фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0378, wR_2 = 0,0880$
R-фактори (всі дані)	$R_1 = 0,0415, wR_2 = 0,0902$
Коефіцієнт загасання	0,00028(12)
Найбільші пік і яма на кінцевому різницевому синтезі Фур'є, $e/10^3$ нм ³	3,412 та -3,514

Таблиця 2

Координати та параметри теплового коливання атомів
у структурі сполуки $La_5Si_{2,29}In_{0,71}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{екв} \times 10^2, \text{нм}^2$	
La ¹	16l	0,17023(5)	0,67023(5)	0,14412(4)	0,0185(3)	
La ²	4c	0	0	0	0,0402(5)	
Si	8h	0,6160(4)	0,1160(4)	0	0,0144(8)	
M*	4a	0	0	1/4	0,0154(6)	
Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La ¹	0,0172(3)	0,0172(3)	0,0211(4)	-0,0010(2)	-0,0010(2)	-0,0008(2)
La ²	0,0141(4)	0,0141(4)	0,092(2)	0	0	0
Si	0,013(1)	0,013(1)	0,018(2)	0	0	0,003(2)
M*	0,0124(7)	0,0124(7)	0,0213(9)	0	0	0

*M = $In_{0,71(1)}Si_{0,29(1)}$.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі $\text{La}_5\text{Si}_{2,29}\text{In}_{0,71}$

Атом	δ , нм	КЧ	Атом	δ , нм	КЧ	
La^1 –	2Si	0,3152(2)	La^2 –	4Si	0,3250(2)	
	1Si	0,3219(3)		2M	0,3625(1)	14
	2M	0,3376(1)		8 La^1	0,3661(1)	
	1 La^1	0,3573(2)	Si–	1Si	0,2658(8)	9
	2 La^2	0,3661(1)		4 La^1	0,3152(2)	
	1 La^1	0,3901(2)		2 La^1	0,3219(3)	
	2 La^1	0,4127(2)	2 La^2	0,3250(2)	10	
	1 La^1	0,4179(2)	M–	8 La^1		0,3376(1)
4 La^1	0,4251(1)	2 La^2	0,3625(1)			

У структурі сполуки $\text{La}_5\text{Si}_{2,29}\text{In}_{0,71}$ (рис. 1) атоми лантану утворюють навколо атомів статистичної суміші M тетрагональні антипризми з двома додатковими атомами напроти основ (КЧ = 10), тоді як типовим координаційним багатогранником для атомів Si є тригональна призма з центрованими бічними гранями (КЧ = 9). Для атомів La поліедрами є тетрагональні призми з усіма центрованими гранями (КЧ = 14) та шістнадцятивершинники (КЧ = 16).

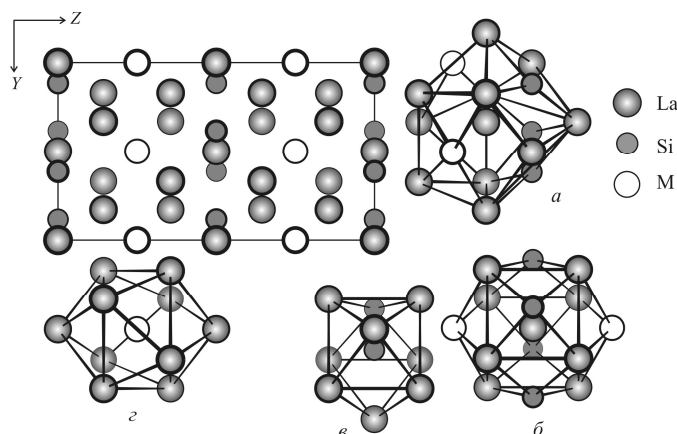


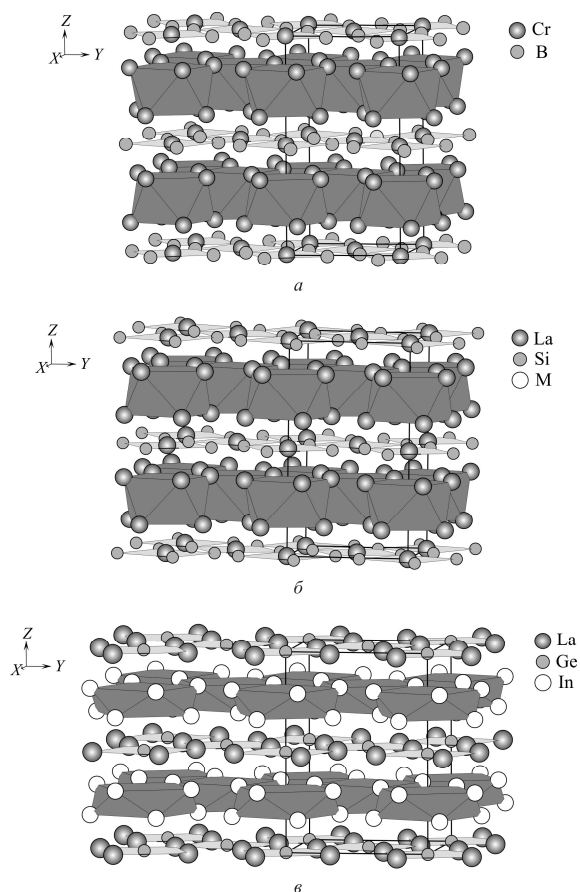
Рис. 1. Проекція кристалічної структури сполуки $\text{La}_5\text{Si}_{2,29}\text{In}_{0,71}$ на площину YZ та координаційні багатогранники атомів: a , b – La, c – Si, z – M

Структури сполук Cr_5B_3 [5], $\text{La}_5\text{Si}_{2,29}\text{In}_{0,71}$ (структурний тип $\text{Mo}_5\text{B}_2\text{Si}$, надструктура до Cr_5B_3) і Ce_3GeIn_4 [6] (структурний тип La_3GeIn_4 [7], упорядкований антитип до Cr_5B_3) можна розглядати як укладки фрагментів уздовж осі Z . Атоми, що займають положення $8h$, утворюють чотирикутні сітки з ромбів та квадратів, квадрати центровані атомами у положеннях $4c$. Атоми в положеннях $16l$ утворюють тетрагональні антипризми навколо атомів, що займають положення $4a$ (див. табл. 4, рис. 2). Шари антипризм чергуються з плоскими сітками.

Таблиця 4

Положення атомів у структурі Cr_5B_3 та похідних від неї (ПГ $I4/mcm$)

ПСТ	Cr_5B_3 $a = 0,537$ нм $c = 1,0188$ нм	$\text{La}_5\text{Si}_{2,29}\text{In}_{0,71}$ $a = 0,8101$ нм $c = 1,4498$ нм	La_3GeIn_4 $a = 0,8517$ нм $c = 1,1902$ нм	
16l	Cr^1	0,164	La^1 0,1702	In 0,1428
	$x+1/2$	0,664	0,6700	0,6428
	z	0,146	0,1441	0,1863
4c	Cr^2	0	La^2 0	Ge 0
	x	0	0	0
	y	0	0	0
8h	B^1	0,618	Si 0,6160	La^2 0,8354
	$x+1/2$	0,118	0,1160	0,3354
	0	0	0	0
4a	B^2	0	M 0	La^1 0
	x	0	0	0
	y	0	0	0
	z	1/4	1/4	1/4

Рис. 2. Укладки фрагментів: чотирикутних сіток і тетрагональних антипризм у структурах сполук: $a - \text{Cr}_5\text{B}_3$; $b - \text{La}_5\text{Si}_{2,29}\text{In}_{0,71}$; $v - \text{La}_3\text{GeIn}_4$

Незважаючи на відмінні значення висот (h) та основ (s) тетрагональних антипризм у структурах сполук Cr_5B_3 та $\text{La}_5\text{Si}_{2,29}\text{In}_{0,71}$ (табл. 5), їхні співвідношення близькі до співвідношення h/s ідеальної антипризми (0,866). У структурі сполуки La_3GeIn_4 положення $16l$ зайняті атомами In. Співвідношення h/s антипризм сполуки La_3GeIn_4 майже вдвічі менше. У цьому випадку простежується певна взаємодія між плоскими сітками атомів In (основи тетрагональних антипризм) уздовж напрямку Z.

Таблиця 5

Характеристика тетрагональних антипризм у різних структурах

Структура	Висота h , нм	Основа s , нм	h/s
Cr_5B_3	0,2119	0,2839	0,746
$\text{La}_5\text{Si}_{2,29}\text{In}_{0,71}$	0,3070	0,4252	0,722
La_3GeIn_4	0,1516	0,4633	0,327

Автори вдячні д-ру Ю. Степень-Дамм (Інститут низьких температур і структурних досліджень ПАН, Вроцлав, Польща) за допомогу в отриманні масиву експериментальних відбиттів hkl на монокристалічному дифрактометрі.

1. Ничипорук Г., Заремба В., Каличак Я. Дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах La–{Si,Ge}–In // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 49–54.
2. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for Crystal Structures Refinement, University of Göttingen. 1997.
3. Lukachuk M., Kalychak Ya.M., Dzevenko M., Pöttgen R. On the Crystal Chemistry of $\text{Tm}_2\text{Ni}_{1,896(4)}\text{In}$, $\text{Tm}_{2,22(2)}\text{Ni}_{1,81(1)}\text{In}_{0,78(2)}$, $\text{Tm}_{4,83(3)}\text{Ni}_2\text{In}_{1,17(3)}$, and $\text{Er}_5\text{Ni}_2\text{In}$ // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 1247–1253.
4. Aronsson B. The Crystal Structure of Mo_5SiB_2 // Acta Chem. Scand. 1958. Vol. 12. P. 31–37.
5. Bertaut F., Blum P. Etude des borures de chrome // C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1953. Vol. 236. P. 1055–1056.
6. Zaremba V., Kaczorowski D., Nychyporuk G. et al. Structure and magnetic properties of $\text{Ce}_3\text{Ge}_{0,66}\text{In}_{4,34}$ and $\text{Ce}_{11}\text{Ge}_{4,74}\text{In}_{5,26}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. Vol. 632. P. 975–980.
7. Guloy A.M., Corbett J.D. Synthesis, Structure and Bonding of Two Lanthanum Indium Germanides with Novel Structures and Properties // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. N 9. P. 2616–2622.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE $\text{La}_5\text{Si}_{2.29}\text{In}_{0.71}$ COMPOUND**G. Nychporuk, Ya. Galadzhun, Z. Shpyrka, Ya. Kalychak, V. Zaremba**

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

The single crystals of new ternary compound $\text{La}_5\text{Si}_{2.29}\text{In}_{0.71}$ were synthesized and its crystal structure was refined from single crystal X-ray data. $\text{La}_5\text{Si}_{2.29}\text{In}_{0.71}$ crystallizes in the $\text{Mo}_5\text{B}_2\text{Si}$ structure type (space group $I4/mcm$, Pearson code $tI32$, $a = 0.8101(1)$, $c = 1.4498(3)$ nm, $R_1 = 0.0378$, 396 F^2 values).

Key words: Indium, crystal structure, single crystal method.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $\text{La}_5\text{Si}_{2.29}\text{In}_{0.71}$ **Г. Ничипорук, Я. Галаджун, З. Шпырка, Я. Калычак, В. Заремба**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирила и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua*

Синтезировано монокристаллы нового соединения $\text{La}_5\text{Si}_{2.29}\text{In}_{0.71}$ и методом рентгеновской дифракции установлено его кристаллическую структуру. Структура соединения принадлежит к типу $\text{Mo}_5\text{B}_2\text{Si}$ (ПГ $I4/mcm$, СП $tI32$, $a = 0,8101(1)$, $c = 1,4498(3)$ нм, $R_1 = 0,0378$ для 396 отражений hkl).

Ключевые слова: индий, кристаллическая структура, метод монокристалла.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011