

A ZIRKONSZILICID $ZrSi_2$ SZERKEZETE.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN-tól.

Több évvel ezelőtt H. SEYFARTH¹ meghatározta a zirkonszilicid szerkezetét, mely e meghatározás szerint $ZrSi_2$ molekulákból áll. A $Zr-Si$ távolságot mindössze $0.56 \text{ \AA}$ -nek találta, ami erősen ellentmond a ma már meglehetősen biztonsággal ismert atomátmérőknek, mert ezek alapján a távolságnak $2.7 \text{ \AA}$ körül kell lenni. Mint az alábbiakban kimutatom, a SEYFARTH által meghatározott szerkezet teljesen téves; egyszersmind meghatározom a szerkezetet, mely összhangban van az ismert atomátmérőkkel és kielégítően egyezik a megfigyelt intenzitásokkal.

A rombos rendszerű elemi test élei SEYFARTH szerint

$$a = 3.72 \text{ \AA} \quad b = 14.61 \text{ \AA} \quad c = 3.67 \text{ \AA}$$

Feltéve, hogy a kristály a holoéderes osztályba tartozik, ami ellen semmi adat sem szól, a hiányzó reflexiókból a $D_{2h}^{17} - C_{2h}$ tércsoportra következtethetünk. Az elemi testben négy molekula $ZrSi_2$ foglal helyet.

Ebben a tércsoportban kétféle tükörsík van jelen, amelyek közül az (100) lappal párhuzamosak egymástól $1.83 \text{ \AA}$ és a (001) lappal párhuzamosak, $1.83 \text{ \AA}$ távolságra vannak egymástól. Már most nincs okunk annak a feltételezésére, hogy a zirkonszilicid iónrácsot alkotna; eltekintve attól, hogy önálló szilíciumionok nem ismeretesek, nem lehetne a polaris vegyértékeket kielégíteni. Így tehát a szerkezetet zirkon- és szilíciumatomok alkotják. Mint-hogy a Zr atom átmérője $3.10 \text{ \AA}$ és a szilíciumatomé $2.34 \text{ \AA}$, világos, hogy mindkétféle atomnak az (100) síkokon kell helyet foglalnia, mert különben a tükörsíkok aszimmetrikusan metszenék őket.

¹ Z. f. Kristallogr. 67, 294 (1928).

Ugyanez az okoskodás érvényes azonban a (001) síkokra is. Így tehát az atomok csakis a két tükrösík metszésvonalain, vagyis a digonális tengelyeken foglalhatnak helyet.

Ezen felismerés által a szerkezet meghatározása igen nagy mértékben egyszerűsödik, mert a fenti tércsoportban a mondott digonális tengelyeken négyes helyzetek vannak egy szabadon választható koordinátával $0, y, \frac{1}{4}$; $0, \bar{y}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$. Meg kell tehát határozni a 4 Zr atom y , 4 Si atom y és 4 Si atom y koordinátáit.

A D_{2h}^{17} tércsoport strukturamplitudója a fenti speciális helyzetekre a következő egyszerű alakot ölti

$$S = 4 \cos 2\pi(ky - \frac{1}{4}) \cos 2\pi l/2$$

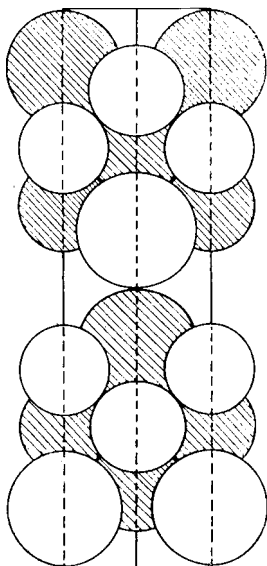
A $h00$, $00l$ és $h0l$ reflexióknak (melyeknél h és l mindig 2 többszöröse) tehát maximális intenzitású ún. normális reflexióknak kell lenniök. Ez a tény fentiek alapján a tércsoportból, a cella méreteiből és az atomátmérőkből kétségtelenül következik. Ezzel ellentétben SEYFARTH a 400 reflexiót «gyenge» intenzitásúnak becsüli és olyan szerkezetet ad meg, mely ezt kielégíti. Azonban felvételének reprodukcióján jól látható hogy a 004 és a 400 reflexiók nem választhatók el egymástól; számított távolságuk a SEYFARTH által használt filmátmérőnél 0.4 mm. Ezzel szemben a reflexió szélessége mintegy 2 mm. Ez a reflexió tehát magában foglalja a 004 és 400 reflexióit, melyeknek intenzitásai összeadódnak. A belső szélén megfigyelt «gyenge» reflexió nem reális, miáltal az erre épített szerkezet is megdől.

Hogy a szerkezetben a zirkonatomok egymástól való távolságai ne térjenek el túlságosan, y koordinátájukat mintegy 0.103—0.108 közt kell keresni. Jó egyezést kapunk $y=0.106$ értékkel. SEYFARTH körülbelül ezt a paramétert választotta és minthogy a zirkonatomok szóróképesége túlnyomó, érthető, hogy számított és megfigyelt intenzitásai nem térnek el jobban, mint ahogy megadja. Mindazonáltal ezek az intenzitásszámítások nem használhatók, mert eltekintve attól, hogy a polarizációs- és LORENZ-faktort elhanyagolja, a szóróképeségnek a tükrözési szöggel való változását is teljesen figyelmen kívül hagyva a szilíciumról 14 és a zirkonnál 40 értékkel veszi számításba. Tudjuk azonban, hogy $\sin \vartheta/\lambda=0.1$

esetén a *Si* szóróképessége 11·3, a *Zr* szóróképessége 36·3, viszont $\sin \vartheta/\lambda = 0\cdot6$ esetén 5·0, ill. 17·4. A talált intenzitások, úgy látszik, nagyobb tükrözési szögeknél szintén túl vannak becslve.

Ha a zirkonatomok helyzetét megállapítottuk, a szilíciumok számára kevés lehetőség marad. Figyelembevve a megadott atom-átmérőket a *Si* atomok számára $\gamma = 0\cdot75$ és a *Si* atomokra $\gamma = 0\cdot355$ adódnak ki. Ezekkel a paraméterekkel kiszámítva a zirkonszilicid reflexióinak intenzitását azt látjuk, hogy a kapott értékek SEYFARTH becsült intenzitásaival jól egyeznek (1. táblázat);¹ f_0 értékeket THOMAS—FERMI szerint az Internationale Tabellen z. Bestimmung v. Kristallstrukturen-ből vettem.

θ egyenlő $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta}$ kifejezéssel.



1. rajz.

Amint látjuk, az egyezés a mintegy 100 reflexiónál egy-két kivétellel nagyon kielégítő. Ilyen kivételek a már említett (400) reflexión kívül pl. (0, 14, 3) melynek számított intenzitása kb. 0, a talált ellenben «közepes», továbbá (151) és (153), melyeknek számított intenzitása 17·0, ill. 4·5, azonban SEYFARTH nem találta őket. Valószínűleg azonban kísérleti hibákról van szó; ezt bizonyítja egyrészt több mint 90 reflexió intenzitásának jó egyezése, melyek részben igen magas indexűek, másrészt pedig a plauzibilis szerkezet.

Az 1. rajzon látható, hogy a zirkonszilicid kimondott «réteges rácsot» alkot.

A (010) lap szerint tökéletes hasadásnak kell jelen lenni. Bár az igen sovány irodalomban erre nem találunk adatot, SEYFARTHnak az a megjegyzése, hogy ezek a lapok minden kristályon jól és tükrözőleg vannak kiképződve, a hasadás jelenlétére mutat.

A szerkezetben minden zirkonatomnak következő szomszéd-

¹ Az intenzitások jelzése: ie = igen erős; e = erős; k = közepes; gy = gyenge; i gy = igen gyenge.

1. táblázat.

A $ZrSi_2$ reflexióinak számított és becsült intenzitásai ($CuK\alpha$).

In-dexek	$\sin \theta$	θ	F	$F^2 \cdot 10^{-3}$	Int. (becs.)	Megjegyzés
002	419	1.88	—182	62.2	e	összeesik 200
004	838	1.29	122	19.2	e	
020	105	9.3	—20	3.7	—	közel áll a primer sugárhoz
040	210	4.5	—118	62.6	e	
060	316	2.8	—92	23.6	k—e	
080	421	1.85	113	23.5	gy—k	
0100	526	1.3	21	0.6	e	összeesik 062-vel
0120	631	1.1	14	0.2	i gy	
0140	736	1.0	—81	6.5	e	
0160	842	1.28	—12	0.2	gy	
0180	947	2.7	25	1.7	k	
200	413	1.9	182	63.0	i e	összeesik 002
400	827	1.3	122	19.4	gy?	" 044, l. szövegben
110	213	4.5	82	30.2	e	
130	260	3.4	—16	1.0	gy	
150	334	2.5	—110	30.3	i e	
170	421	1.8	—38	2.6	—	
1,11,0	614	1.1	68	5.1	k	
1,13,0	714	1.0	17	0.3	gy	
1,15,0	815	1.2	—84	8.5	e	összeesik 193
1,17,0	918	2.0	42	3.5	i e	" 1,15.2
220	426	1.8	—15	0.4	—	
240	464	1.6	—84	11.2	k—e	" 042
260	520	1.3	—74	8.8	i e	" 062
310	622	1.1	52	2.9	—	
330	640	1.0	—10	0.1	—	
350	674	1.0	—79	6.2	gy	
370	713	1.0	—26	0.7	—	
420	834	1.3	—11	0.2	—	
440	851	1.4	—63	5.6	—?	összeesik 044
460	885	1.6	—55	4.8	gy—k	
202	590	1.1	—148	24.0	gy—k	
204	934	2.4	110	29.0	e	
402	926	2.4	—110	29.0	k?	összeesik 204
021	234	3.9	—167	104.2	i e	
022	432	1.8	—16	0.5	gy	
023	637	1.0	57	3.2	k—e	
024	834	1.3	—12	0.2	—	
041	297	3.0	—75	16.9	k	
042	469	1.6	84	11.2	k—e	
043	662	1.0	53	2.8	i e	összeesik 0,12,1
044	864	1.4	—85	10.1	gy—k	összeesik 440
061	379	2.1	60	7.6	e	
062	524	1.3	74	7.2	e	összeesik 260
063	703	1.0	—43	1.8	k—e	
064	895	1.7	—54	5.0	i e	

(Az 1. táblázat folytatása.)

In-dexek	$\sin \vartheta$	θ	F	$F^2 \cdot 10^{-3}$	Int. (becs.)	Megjegyzés
081	470	1.6	108	18.6	e	összeesik 042 (1. film)
082	593	1.1	— 97	10.2	gy	
083	756	1.1	— 85	8.0	k	összeesik 0,12,2
084	937	2.4	71	12.0	gy	
0101	566	1.1	25	0.7	gy	
0102	672	1.0	— 26	0.7	k—e	
0121	665	1.0	—114	13.0	i e	összeesik 043
0122	757	1.1	37	1.5	k	* 083
0123	890	1.7	92	14.4	e	
0141	765	1.1	— 4	0.02	gy—k	
0142	847	1.35	— 75	7.6	i e	
0143	968	3.8	, 4	0.07	k	
0161	867	1.5	84	10.6	k—e	
0162	940	2.5	11	0.3	gy	
0181	969	3.8	55	11.5	i e	
111	300	2.9	— 62	11.2	k	
112	470	1.6	— 61	6.3	k—e	összeesik 171
113	664	1.0	47	2.2	k—e	* 192
114	864	1.5	38	2.2	k	
131	334	2.55	—159	64.5	i e	összeesik 150
132	493	1.5	12	0.2	gy	
133	680	1.0	114	13.0	e	összeesik 331
134	878	1.55	— 10	0.2	k—e	* 1,11,3
151	394	2.05	91	17.0	—	
152	536	1.15	90	9.3	k—e	
153	710	1.0	— 67	4.5	—	
154	902	1.8	— 68	8.3	e	
171	471	1.6	68	7.4	k—e	összeesik 112
173	757	1.0	— 52	2.7	k	
191	557	1.2	28	0.9	gy—k	
192	665	1.0	— 90	8.1	k—e	összeesik 113
193	813	1.2	— 23	0.6	e	* 1,15,0
1,11,1	650	1.05	— 86	7.8	k	
1,11,3	880	1.6	72	8.3	k—e	összeesik 134
1,13,1	744	1.0	— 68	4.6	k	
1,13,3	952	2.9	37	4.0	k—e	
1,15,1	842	1.3	— 2	0	i gy	
1,15,2	917	2.0	68	9.3	i e	összeesik 1,17,0
1,17,1	941	2.5	81	16.4	i e	
221	475	1.6	— 68	7.4	k	
222	597	1.1	15	0.2	—	
223	758	1.0	54	2.9	k	
224	937	2.5	— 9	0.2	—	
331	673	1.0	—115	13.1	e	összeesik 133
332	764	1.0	10	0.1	—	
333	896	1.7	94	12.4	e	
241	510	1.4	— 60	5.0	i gy	
242	625	1.1	75	6.2	gy	
261	560	1.2	48	2.8	k	
262	668	1.0	64	4.1	k	
263	815	1.2	40	1.9	gy—k	

sága van. Egy másik zirkonatom $3.60 \text{ \AA}$ és két zirkonatom $3.72 \text{ \AA}$ távolságban; továbbá négy Si atom $2.66 \text{ \AA}$, két Si atom $2.79 \text{ \AA}$ és két Si atom $2.88 \text{ \AA}$ távolságban. Az általánosan elfogadott atom-átmérőkkel számítva a zirkon-zirkon minimális távolsága $3.10 \text{ \AA}$, a zirkon-szilícium távolság pedig $2.72 \text{ \AA}$. Minden szilíciumatomot négy zirkonatom veszi körül a fent megadott távolságokban. Van továbbá két szomszédos Si atom $2.38 \text{ \AA}$, két másik $2.40 \text{ \AA}$ és végül négy Si $2.66 \text{ \AA}$ távolságban.

Szeged, Elméleti Fizikai Intézet.

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1937. május 24-én tartott üléséből.)

DIE STRUKTUR DES ZIRKONIUMSILICIDS $ZrSi_2$.

Von ST. v. NÁRAY-SZABÓ.

Für Zirkonsilicid wurde an Stelle der von SEYFARTH angegebenen die folgende Struktur (neuer *Typ*) gefunden: Die Elementarzelle hat die Kanten $a=3.72 \text{ \AA}$, $b=14.61 \text{ \AA}$, $c=3.67 \text{ \AA}$; Raumgruppe D_{2h}^{17} — Cmcn, 4 Moleküle in der Zelle. Alle Atome liegen an den digonalen Achsen in den Lagen $0, y, \frac{1}{4}$ usw. Der Parameter der Zirkonatome beträgt $y=0.106$, der Siliciumatome I: $y=0.750$ und der Siliciumatome II: $y=0.355$. Zirkonsilicid bildet ein Schichtengitter aus ungeladenen Atomen.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität.

(Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 24. Mai 1937.)