

УДК 546.3-34'57'681

СИСТЕМА Li–Ag–Ga

Г. Дмитрів, І. Тарасюк, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Методами рентгенофазового і частково рентгеноструктурного аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–Ag–Ga при 200 °С у повному концентраційному інтервалі. Методом порошку уточнено кристалічну структуру тернарної сполуки LiAg₂Ga: структурний тип – MnCu₂Al, просторова група – Fm-3m, параметр комірки $a = 6,3146(4)$ Å. Підтверджено існування сполуки Li₂AgGa та виявлено утворення твердого розчину Li в бінарній сполуці Ag₂Ga.

Ключові слова: Літій, кристалічна структура, потрійна система, фазові рівноваги.

Система Li–Ag–Ga була однією з багатьох, у яких ще наприкінці 60-х років ХХ ст. автори Г. Паулі зі співавт. [1] знайшли сполуку складу 2:1:1. У праці [2] для тернарного галіду LiAg₂Ga автор запропонував різні структурні типи: MnCu₂Al (BiF₃) та CsCl. Однак надалі потрібні системи Li–Ag–X (де X – р-елемент III-V груп) досліджували переважно щодо утворення тернарних сполук [3]. Ізотермічні перерізи діаграм стану побудовано для систем Li–Ag–{Si, Ge} [4], Li–Ag–Sn [5] та Li–Ag–Sb [6]. Для цих систем характерне утворення невеликої кількості переважно високосиметричних тернарних сполук. Наша мета – дослідити взаємодію компонентів у системі Li–Ag–Ga в повному концентраційному інтервалі та побудувати ізотермічний переріз діаграми стану при 200 °С.

Для виготовлення сплавів використовували метали такої чистоти: Li – 0,982, Ag – 0,999, Ga – 0,999 масової частки основного компонента. Шихту, яка складалась із наважок чистих компонентів (точність зважування – 0,001 г), сплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан) під тиском $\approx 1,1 \cdot 10^5$ Па. Частину зразків у багатій на літій області готували зі стехіометричних кількостей вихідних компонентів у індукційній печі в атмосфері аргону. Розраховані кількості металів нагрівали до 1110 °С у запаяних танталових тиглях, інтенсивно їх струшуючи. За цієї температури зразки витримували протягом 10 хв і поступово охолоджували до звичайних умов. Масу сплавів контролювали порівнянням маси шихти з масою сплаву, різниця не перевищувала 3 %. Сплави зберігали під шаром індиферентного масла, попередньо очищеного та зневодненого.

Гомогенізувальний відпал проводили при 200 °С протягом місяця. Сплави, поміщені в танталові контейнери, запаювали у вакуумовані кварцові ампули, відпалювали в муфельній печі МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю ± 1 °С. Гартували сплави в холодній воді без попереднього розбивання ампул. Гомогенність і рівноважність зразків контролювали рентгенографічно.

Фазовий аналіз виконували, використовуючи дифрактограми зразків, отримані на порошкових дифрактометрах ДРОН-2,0М (FeK_{α} -випромінювання) та STOE STADI P (MoK_{α} -випромінювання).

Для побудови ізотермічного перерізу діаграми стану системи Li–Ag–Ga за температури 200 °С (рис. 1) виготовили та дослідили за допомогою рентгенофазового методу аналізу 26 сплавів. Гіпотетичні рівноваги в області діаграми стану, близькій до бінарних фаз β і γ_3 , зображено штриховою лінією. Це пов'язано зі значними труднощами у виготовленні тут рівноважних сплавів. Сплави з вмістом літію до 50 ат. % виготовляли методом електродугового плавлення, а понад 50 ат. % – методом тигельної плавки. Межі існування областей рідких фаз на трикутнику позначені на підставі результатів екстраполяції літературних відомостей про подвійні системи [7].

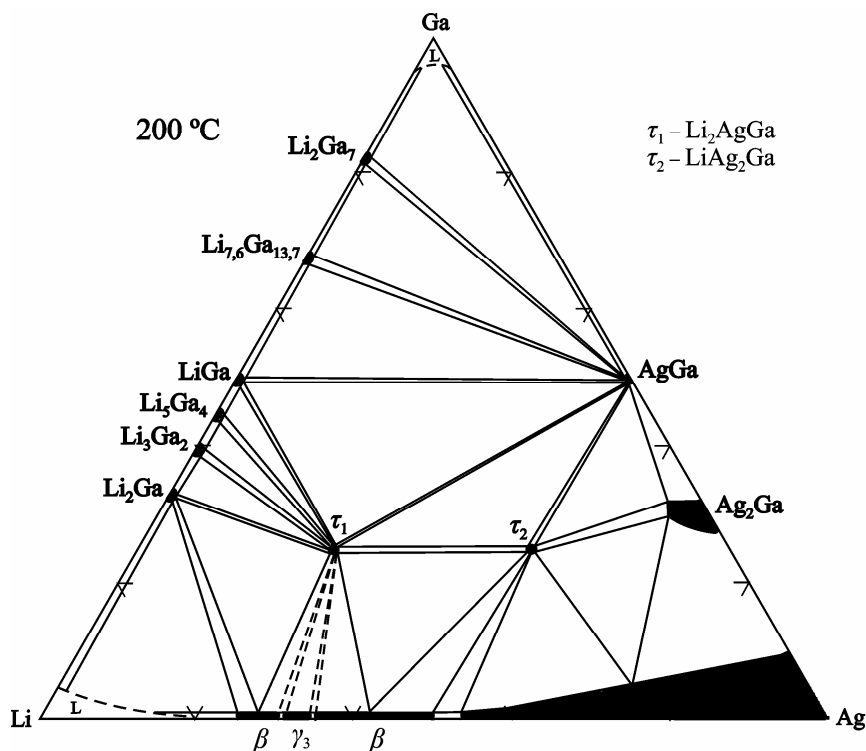


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–Ag–Ga при 200 °С

У досліджуваній системі ми уточнили структуру тернарної сполуки $LiAg_2Ga$, яка кристалізується в структурному типі (СТ) $MnCu_2Al$ і є ізоструктурною до сполуки $LiAg_2In$ [8]. Також у системі підтверджено існування тернарної сполуки Li_2AgGa [1]. Уточнені значення параметрів комірки для серії сплавів між складами Li_2AgGa і $LiAg_2Ga$ на діаграмі стану значно не відрізняються, з чого ми зробили висновок про те, що для цих інтерметалідів немає протяжних областей гомогенності. В системі утворюється твердий розчин Li в бінарній сполуці Ag_2Ga , розчинності третього компонента в інших бінарних інтерметалідах практично немає.

Кристалічну структуру сполуки LiAg_2Ga досліджено методом порошку. Дифрактограму зі зразка складу $\text{Li}_{25}\text{Ag}_{50}\text{Ga}_{25}$ отримано на дифрактометрі STOE STADI P (Mo K_{α} -випромінювання, кроковий метод зйомки, $9 \leq 2\theta \leq 58^\circ$, крок сканування $0,01^\circ$, час сканування в одній точці 5 с). Автоматичне індексування одержаної дифрактограми дало змогу встановити, що сполука кристалізується в кубічній сингонії, $a = 6,3146(4) \text{ \AA}$.

Уточнення кристалічної структури виконали з використанням програми FullProf [9]. Оскільки дифрактограма зразка $\text{Li}_{25}\text{Ag}_{50}\text{Ga}_{25}$ дуже подібна до дифрактограми сполуки LiAg_2In , яка належить до СТ MnCu_2Al , то для уточнення структури взято координати атомів цього структурного типу. Теоретичний, експериментальний та різницевий профілі дифрактограми зразка складу LiAg_2Ga показано на рис. 2. Параметри атомів уточнені до $R_B = 11,3\%$ і $R_F = 7,9\%$ та наведені в табл. 1. У структурі сполуки всі атоми мають координаційні многогранники у вигляді ромбододекадрів (рис. 3).

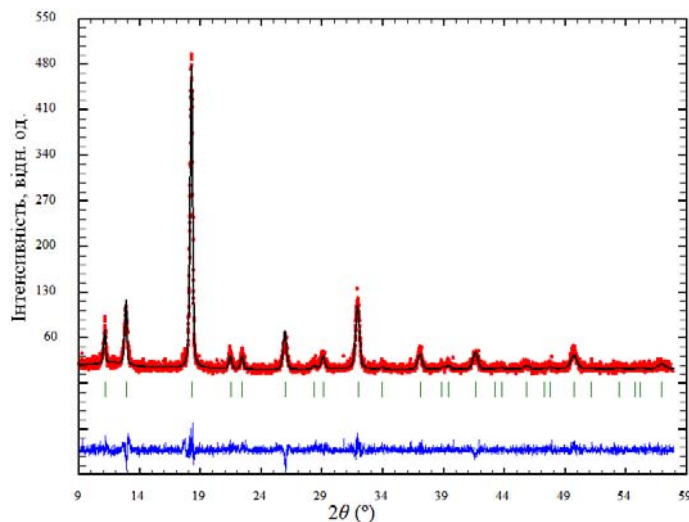


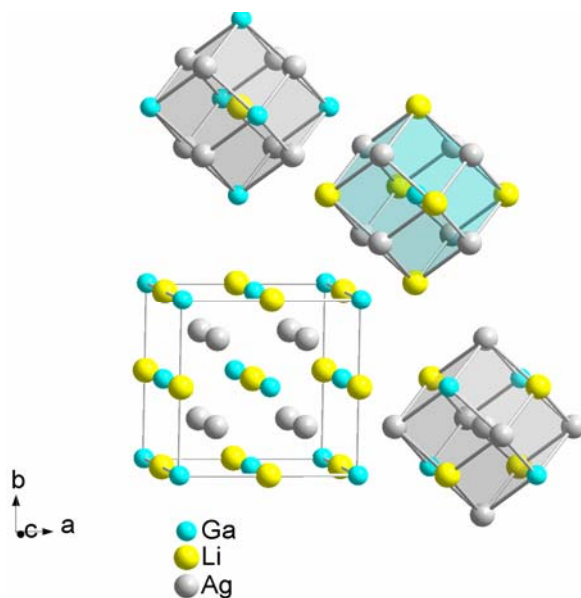
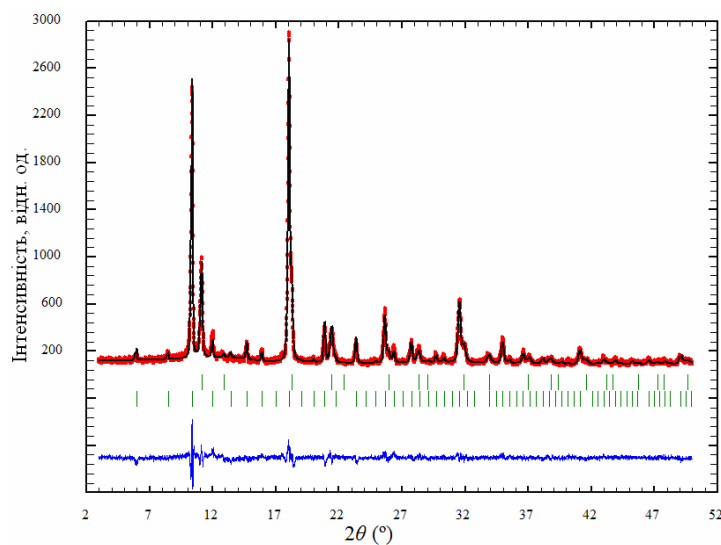
Рис. 2. Експериментальна (кружечки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка складу LiAg_2Ga

Таблиця 1

Координати атомів у структурі сполуки LiAg_2Ga

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c
Li	$4b$	$1/2$	$1/2$	$1/2$
Ag	$8c$	$1/4$	$1/4$	$1/4$
Ga	$4a$	0	0	0

У літературі є відомості про тернарну сполуку Li_2AgGa , яка кристалізується у СТ Li_2AgSb (просторова група (ПГ) $F-43m$). На рис. 4 зображено уточнену дифрактограму з двофазового сплаву складу $\text{Li}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Ga}_{10}$. Окрім основної фази Li_2AgGa , ця дифрактограма містить піки бінарної сполуки Li_9Ag_4 . Параметри атомів обох фаз уточнені, для першої фази $R_B = 4,4\%$ і $R_F = 2,7\%$, для другої – $R_B = 7,6\%$ і $R_F = 5,4\%$. Параметри атомів у структурі сполуки Li_2AgGa ($a = 6,289(2) \text{ \AA}$) наведені в табл. 2.

Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі LiAg_2Ga Рис. 4. Експериментальна (кружечки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка складу $\text{Li}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Ga}_{10}$

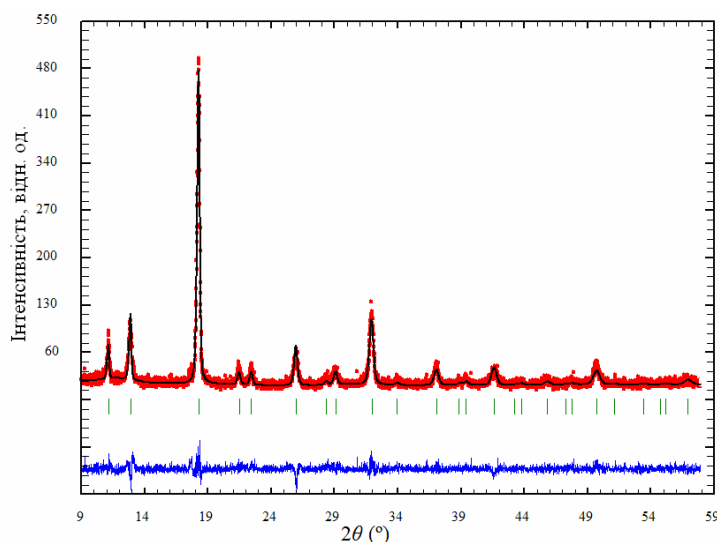
На основі бінарної сполуки Ag_2Ga (ПГ $P-62m$, $a = 7,768$, $c = 2,8759$ Å [10]) в системі утворюється твердий розчин. Унаслідок уточнення ми спостерігали заміщення атомів Ag на атоми Li. Дифрактограма зразка $\text{Li}_5\text{Ag}_{62}\text{Ga}_{33}$ показана на рис. 5. Параметри атомів у $\text{Li}_{0,14}\text{Ag}_{1,86}\text{Ga}$ (ПГ $P-62m$, $a = 7,7696(2)$, $c = 2,8780(1)$ Å) уточнені до $R_B = 7,76$ % і $R_F = 7,25$ % та наведені в табл. 3. У цій структурі атоми Ag/Li в положенні $3g$ мають

координаційне число (КЧ) 12, координаційний многогранник (КМ) – деформований кубооктаедр. У положенні $3f$ КЧ = 13, КМ – пентагональна призма з трьома додатковими атомами. Для обох атомів галію КЧ = 11, КМ – тригональна призма з усіма центрованими гранями (6+5). Структура $\text{Li}_{0,14}\text{Ag}_{1,86}\text{Ga}$ та координаційні багатогранники атомів зображені на рис. 6.

Таблиця 2

Координати атомів у структурі сполуки Li_2AgGa

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c
Li1	$4a$	0	0	0
Li2	$4c$	1/4	1/4	1/4
Ag	$4b$	1/2	1/2	1/2
Ga	$4d$	3/4	3/4	3/4

Рис. 5. Експериментальна (кружечки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка складу $\text{Li}_5\text{Ag}_{62}\text{Ga}_{33}$

Таблиця 3

Координати атомів у структурі твердого розчину $\text{Li}_{0,14}\text{Ag}_{1,86}\text{Ga}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	КЗП
Ga2	$2d$	1/3	2/3	1/2	1
Ga1	$1a$	0	0	0	1
M2	$3g$	0,3055(2)	0	1/2	0,92(2) Ag, 0,08(2) Li
M1	$3f$	0,6396(3)	0	0	0,94(2) Ag, 0,06(2) Li

У системі Li–Ag–Ga утворюються дві тернарні сполуки LiAg_2Ga та Li_2AgGa зі співвідношенням компонентів 1:2:1 та 2:1:1, що є досить цікавим, оскільки атоми Li, Ag та Ga сильно відрізняються за природою (s -метал, d -метал та p -метал) та розмірами. Незважаючи на це, у структурах обох сполук усім атомам відповідає аналогічна координація атомів – ромбододекаедр.

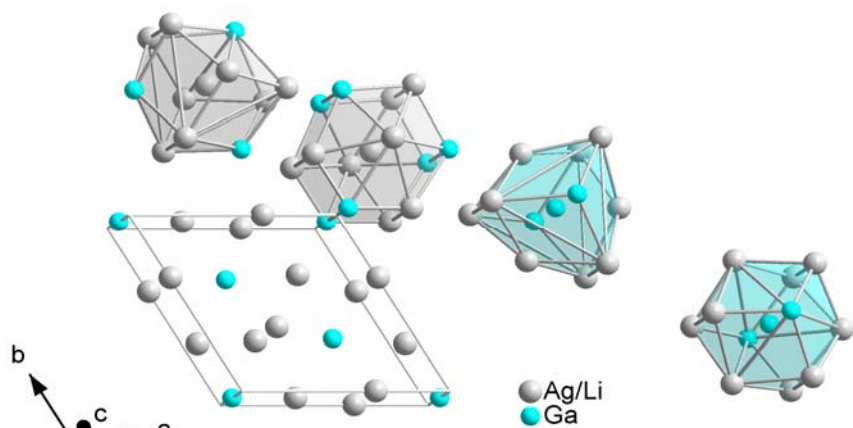


Рис. 6. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі $\text{Li}_{0,14}\text{Ag}_{1,86}\text{Ga}$

Роботу виконано в рамках теми (номер державної реєстрації 0113U003056).

1. *Pauly H., Weiss A., Witte H.* The Crystal Structure of the Ternary Intermetallic Phases Li_2EX ($E = \text{Cu, Ag, Au}$; $X = \text{Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi}$) // *Z. Metallkunde*. 1968. Vol. 59. P. 47–58.
2. *Олексив Г. И.* Исследование по кристаллохимии интерметаллических соединений лития: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1970.
3. *Павлюк В. В.* Синтез і кристалохімія інтерметалічних сполук літію: дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 1993.
4. *Кеворков Д. Г.* Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах $\{\text{Ti, V, Ag, Pd}\}-\text{Li}-\{\text{Si, Ge}\}$ та $\text{Cu}-\text{Li}-\text{Si}$: дис. ... канд. хім. наук. Львів, 1999.
5. *Тарасюк І., Дмитрів Г., Павлюк В.* та ін. Взаємодія компонентів у потрійній системі $\text{Li}-\text{Ag}-\text{Sn}$ // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2010. Вип. 51. С. 10–17.
6. *Тарасюк І., Дмитрів Г., Павлюк В.* та ін. Взаємодія компонентів у потрійній системі $\text{Li}-\text{Ag}-\text{Sb}$ // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2008. Вип. 49(1). С. 58–64.
7. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International. 2000.
8. *Pavlyuk V.V., Dmytriv G.S., Chumak I.V.* et al. The crystal structure of the LiAg_2In compound // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 3303–3307.
9. *Rodriguez-Carvajal J.* Program FullProf. 2k (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).
10. *Gunnaes A.E., Olsen A., Zgierski P.T.* et al. Crystal structure determination of Ag_2Ga by single crystal X-ray diffraction // *Z. Kristallogr.* 1998. Vol. 213. P. 639–644.

Li–Ag–Ga SYSTEM

G. Dmytriv, I. Tarasiuk, V. Pavlyuk

*Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The purpose of our research is to explore the interaction of components in the Li–Ag–Ga system in the whole concentration range and to build an isothermal section of the phase diagram at 200 °C. 26 alloys were prepared and investigated by means of X-ray analysis. The alloys with lithium content up to 50 at. % were made using the method of arc melting, those with lithium content more than 50 at. % were made by melting in crucibles.

In the investigated system the structure of LiAg_2Ga ternary compound was refined. The above compound crystallizes in MnCu_2Al structure type and is isostructural to LiAg_2In compound. The existence of Li_2AgGa ternary compound has been confirmed. The refined cell parameters for the alloys series between Li_2AgGa and LiAg_2Ga compositions at the phase diagram do not differ very much, which allows to make a conclusion about the absence of extensive homogeneity range for the intermetallics mentioned. Li solid solution exists in Ag_2Ga binary compound in the researched system, the third component's solubility in other binary intermetallics is almost absent.

The compounds' crystal structure research was carried out by powder diffraction method. LiAg_2Ga compound crystallizes in cubic symmetry, the structural type is MnCu_2Al , $a = 6.3146(4)$ Å, $R_B = 11,3$ % and $R_F = 7,9$ %. All atoms in structure have 14-vertex coordination polyhedra, CP is a rhombo-dodecahedron. The atom parameters for Li_2AgGa and Li_9Ag_4 were refined, for the first phase $R_B = 4.4$ % and $R_F = 2.7$ %, for the second phase $R_B = 7.6$ % and $R_F = 5.4$ %. A solid solution exists in the system on the basis of Ag_2Ga binary compound. As the result of refinement substitution of Li atoms for Ag atoms was observed. The atom parameters in $\text{Li}_{0.14}\text{Ag}_{1.86}\text{Ga}$ (SG $P-62m$, $a = 7.7696(2)$, $c = 2.8780(1)$ Å) were refined to $R_B = 7.76$ % and $R_F = 7.25$ %. In this structure Ag/Li atoms in $3g$ position have the coordination number of 12, CP is a deformed cuboctahedron. In $3f$ position coordination number is 13, CP is a pentagonal prism with 3 additional atoms. For both Ga atoms coordination number is 11, CP is a trigonal prism with all faces centred (6+5).

In Li–Ag–Ga system two ternary compounds LiAg_2Ga and Li_2AgGa with components ratio of 1:2:1 and 2:1:1 are formed which is rather interesting as Li, Ag and Ga atoms are quite different by nature (*s*-metal, *d*-metal and *p*-metal) and by their size. Despite this, the analogic atom coordination corresponds to all atoms in both compounds structures – rhombo-dodecahedron.

Key words: Lithium, crystal structure, ternary system, phase equilibria.

СИСТЕМА Li–Ag–Ga**Г. Дмитрів, И. Тарасюк, В. Павлюк***Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Методами рентгенофазового и частично рентгеноструктурного анализа построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы Li–Ag–Ga при 200 °С в полном концентрационном интервале. Методом порошка уточнена кристаллическая структура тернарного соединения LiAg₂Ga: СТ – MnCu₂Al, ПГ – Fm-3m, a = 6,3146(4) Å. Подтверждено образование соединения Li₂AgGa и обнаружено существование твердого раствора Li в бинарном соединении Ag₂Ga.

Ключевые слова: литий, кристаллическая структура, тройная система, фазовые равновесия.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013