

УДК 548.736.4

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ La–Li–Si ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400 °С

А. Стецьків^{1,2}

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна
e-mail: andrijstetskiv69@gmail.com;

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Методами рентгенофазового аналізу та мікроаналізу поверхні досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Li–Si в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si при 400 °С. У досліджуваній системі вперше виявлено утворення трьох нових тернарних сполук складів LaLiSi₂ (СТ CaLiSi₂), LaLiSi (СТ LaPtSi), LaLi_{0,35}Si_{1,65} (СТ α-ThSi₂) й уточнено їх кристалічну структуру методом порошку. Підтверджено існування однієї потрійної фази (La₂Li₂Si₃) та десяти подвійних сполук. За температури відпалу в системі не виявлено існування твердих розчинів на основі бінарних фаз.

Ключові слова: Лантан, Літій, Силіцій, потрійна система, фазові рівноваги, синтез, інтерметалічна сполука, кристалічна структура.

Серед інтерметалічних сполук, які останнім часом активно вивчають, велику увагу приділяють сполукам, що утворюються в багатокомпонентних системах унаслідок взаємодії елементів з різними електронними конфігураціями атомів. Низка таких сполук характеризується цілим комплексом корисних фізико-хімічних властивостей. Проте дослідження потрійних систем складу РЗМ–Li–Si практично не проводили. Сьогодні опубліковано лише ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ce–Li–Si [1], Gd–Li–Si [2], Ho–Li–Si [3] та Er–Li–Si [4], які систематично досліджували за температури 200 °С. Дані системи характеризуються утворенням невеликої кількості потрійних сполук та областями незмішування із бінарних систем РЗМ–Li, які простягаються в потрійні системи до максимального вмісту Si у 23 ат. %. Усі решта систем вивчали лише з метою пошуку інтерметалічних сполук певних стехіометричних складів.

Мета нашої праці – вивчити взаємодію компонентів у системі La–Li–Si в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si при 400 °С, побудувати ізотермічний переріз діаграми стану та визначити кристалічну структуру нових тернарних сполук, що утворюються в ній.

Подвійні системи La–Si [5] та Li–Si [6] вивчені достатньо добре. Для них побудовано діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук. Кристалографічні характеристики бінарних фаз вищезгаданих систем наведено в табл. 1.

Для дослідження системи було виготовлено 44 подвійні і потрійні сплави. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (La з вмістом основного компонента до 0,998 мас. частки, Li – 0,9996, Si – 0,9999).

Приготовлену шихту із наважок чистих компонентів плавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (99,998 об'ємних % Ar) під тиском 1,0 атм. Як гетер, використовували губчастий титан. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. % для кожного сплаву, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 400 °С впродовж 480 год. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Таблиця 1

Кристалграфічні характеристики бінарних сполук систем Li–Si та La–Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Літ-ра
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Li ₂₂ Si ₅	Li ₂₂ Pb ₅	cF432	<i>F43m</i>	2,008	2,008	2,008	7
Li ₂₁ Si ₅	Li ₂₁ Si ₅	cF416	<i>F43m</i>	1,8710	1,8710	1,8710	8
Li ₂ Si	Li ₂ Si	mS12	<i>C2/m</i>	0,7700	0,4410 $\beta = 113,4^\circ$	0,6560	9
Li ₁₃ Si ₄	Li ₁₃ Si ₄	oP34	<i>Pbam</i>	0,799	1,518	0,443	10
Li ₇ Si ₂	Li ₇ Si ₂	oP36	<i>Pbam</i>	0,799	1,521	0,443	10
Li ₁₄ Si ₆	Li ₅ Sn ₂	hR21	<i>R3mh</i>	0,4435	0,4435	1,8134	11
Li ₁₂ Si ₇	Li ₁₂ Si ₇	oP152	<i>Pnma</i>	0,8600	1,9755	1,4336	11
Li _{16,67} Si ₅	Li ₂₁ Si ₅	cF416	<i>F43m</i>	1,861	1,861	1,861	12
LiSi	MgGa	tI32	<i>I4/a</i>	0,9353	0,9353	0,5743	13
La ₅ Si ₄	Zr ₅ Si ₄	tP36	<i>P4₁2₁2</i>	0,8046	0,8046	1,5447	14
La ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	hP16	<i>P6₃/mcm</i>	0,975	0,975	0,709	15
La ₅ Si ₃	Cr ₅ B ₃	tI32	<i>I4/mcm</i>	0,7949	0,7949	1,407	16
La ₃ Si ₂	U ₃ Si ₂	tP10	<i>P4/mbm</i>	0,787	0,787	0,450	17
LaSi ₂	α -ThSi ₂	tI12	<i>I4/amd</i>	0,4300	0,4300	1,384	18
LaSi ₂	α -GdSi ₂	oI12	<i>Imma</i>	0,417	0,427	1,407	19
LaSi	FeB	oP8	<i>Pnma</i>	0,8408	0,4007	0,6050	20
LaSi ₁₀	LaSi ₁₀	hP22	<i>P6₃/mmc</i>	0,9623	0,9623	0,4723	21
LaSi ₅	LaSi ₅	mS24	<i>C2/m</i>	1,511	0,4032 $\beta = 109,11^\circ$	0,8263	21

Фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експериментальних даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН-2,0М (FeK α -випромінювання) та URD-6 (CuK α -випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (CuK α -випромінювання) та URD-6 (CuK α -випромінювання). Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносили на поверхню кварцової кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індиферентному маслі. Для усунення інструментальних помилок, що впливають на точність вимірів кутів відбиття на дифрактограмі, в досліджуваний сплав вводили внутрішній стандарт – порошок Силіцію.

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводили з використанням програм LATCON [22] (уточнення періодів ґратки), POWDER CELL-2.3 [23] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводили за допомогою програм CSD [24] та FullProf 98 [25]. Для з'ясування та підтвердження фазового складу деяких зразків системи застосовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом РЕММА-102-02.

Ізотермічний переріз (рис. 1) діаграми стану системи La–Li–Si при 400 °С в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si вивчено на основі результатів рентгенофазового аналізу та мікроаналізу поверхні.

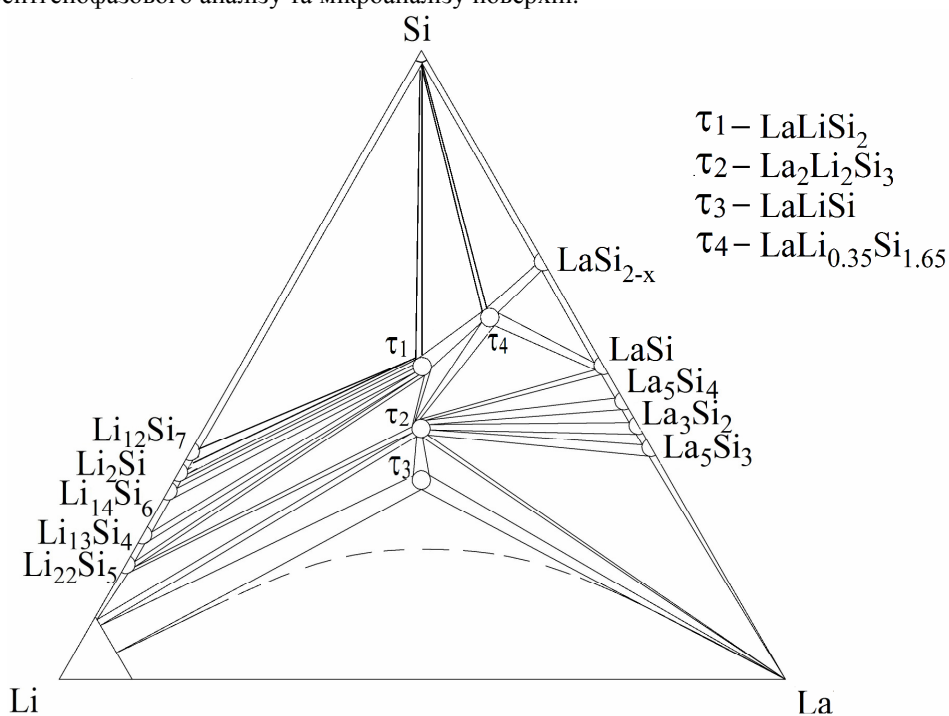


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Li–Si при 400 °С

Унаслідок експериментальних досліджень цієї системи підтверджено існування десяти бінарних фаз подвійних систем La–Si та Li–Si, які формують дво- та трифазові області і практично не розчиняють третього компонента. В досліджуваній області потрійної системи La–Li–Si підтверджено існування раніше відомої тернарної фази τ_2 – $\text{La}_2\text{Li}_2\text{Si}_3$ [26, 27]. Крім цієї сполуки, у заданій системі за температури 400 °С встановлено існування ще трьох нових тернарних фаз.

Кристалічну структуру визначено для всіх знайдених сполук: τ_1 – LaLiSi_2 (СТ CaLiSi_2), τ_3 – LaLiSi (СТ LaPtSi) та τ_4 – $\text{LaLi}_{0.35}\text{Si}_{1.65}$ (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$). На рис. 2 зображено поверхні деяких зразків та їхній фазовий склад згідно з даними EDX-аналізу. За температури відпалу в системі не виявлено існування твердих розчинів на основі бінарних фаз. Кристалографічні характеристики потрійних сполук наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики сполук системи La–Li–Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
τ_1 – LaLiSi ₂	CaLiSi ₂	oP16	<i>Pnma</i>	0,7721(2)	0,3887(4)	1,0632(5)
τ_2 – La ₂ Li ₂ Si ₃	Ce ₂ Li ₂ Ge ₃	oS28	<i>Cmcm</i>	0,4500(8)*	1,8803(4)*	0,6896(1)*
τ_3 – LaLiSi	LaPtSi	tI12	<i>I4₁md</i>	0,4186(2)	0,4186(2)	1,4232(5)
τ_4 – LaLi _{0,35} Si _{1,65}	α -ThSi ₂	tI12	<i>I4₁/amd</i>	0,4194(3)	0,4194(3)	1,4103(7)

*Дані авторів праць [26, 27].

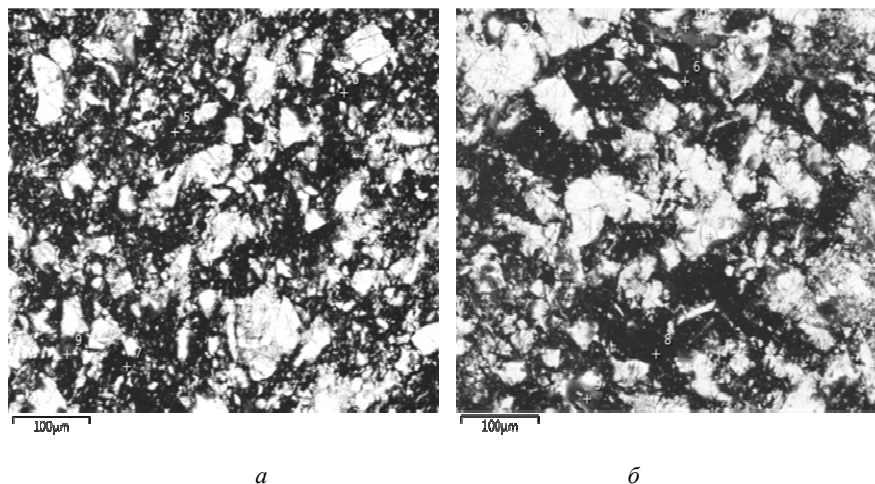


Рис. 2. Фотографії мікроструктури сплавів:

- (а) La₃₅Li₁₀Si₅₅ (світла фаза – τ_4 , темно-сіра фаза – LaSi_{2-x}, темна фаза – LaSi);
 (б) La₄₀Li₁₀Si₅₀ (світла фаза – τ_2 , світло-сіра фаза – τ_4 , темна фаза – LaSi)

Якщо порівнювати між собою досліджувану систему та системи {Ce, Gd, Ho, Er}–Li–Si, то найменшу кількість сполук має система з ербієм (виявлено існування трьох тернарних сполук). Для інших систем характерне утворення чотирьох потрійних фаз. Системи не містять твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук і в них утворюються лише сполуки точкового складу. Спільною характеристикою порівнювальних систем є наявність сполук, що кристалізуються в структурному типі α -ThSi₂. Інші структурні типи трапляються максимум у двох системах (ZrNiAl, CaLiSi₂, Ce₂Li₂Ge₃).

1. Павлюк В. В., Печарський В. К., Бодак О. І. Изотермічний переріз діаграм стану систем Се-Li-{Si, Ge} при 470 К // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1989. № 2. С. 51–54.
2. Павлюк В. В., Бодак О. І. Фазовые равновесия в системах Gd-Li-Si (Ge) при 470 К // Металлы. 1993. № 2. С. 211–214.
3. Павлюк В. В. Синтез і кристалохімія інтерметалічних сполук літію: автореф. дис. д-ра хім. наук. Львів, 1993. 38 с.
4. Матвійшин Р. І. Взаємодія Ербію із перехідними металами (Co, Ni), Лігієм та р-елементами IV групи (Si, Ge): автореф. дис. канд. хім. наук. Львів, 2009. 21 с.
5. Bulanova M. V., Zheltov P. N., Meleshevich K. A. et al. Lanthanum–silicon system // J. of Alloys and Compounds. 2001. Vol. 329. P. 214–223.
6. Okamoto H. Li-Si (Lithium-Silicon) // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. Vol. 11. N 3. P. 306–312.
7. Гладышевский Е. И., Олексив Г. И., Крипякевич П. И. Новые представители структурного типа $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$ // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 3. С. 338–341.
8. Nesper R., Von Schnering H. G. $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, a Zintl Phase as Well as a Hume-Rothery Phase // J. Solid State Chem. 1987. Vol. 70. P. 48–57.
9. Axel H., Schafer H., Weiss A. Die Kristallstruktur von Lithium silicid Li_2Si // Angew. Chem. 1965. Bd. 77. S. 379–380.
10. Schafer H., Axel H., Weiss A. Die Kristallstruktur der Phase Li_7Si_2 // Z. Naturforsch. B. 1965. Bd. 20. N 12. S. 1302.
11. Debski A., Gąsior W., Góral A. Enthalpy of formation of intermetallic compounds from the Li–Si system // Intermetallics. 2012. Vol. 26. P. 157–161.
12. Schafer H., Axel H., Menges E., Weiss A. Zur Kenntnis des Systems Lithium-Silicium // Z. Naturforsch. 1965. Bd. 20. S. 394–398.
13. Evers J., Oehlinger G., SEXTL G. LiSi , a unique Zintl phase – although stable, it long evaded synthesis // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997. Vol. 34. P. 773–784.
14. Smith G. S., Tharp A. G., Johnson Q. Rare earth-germanium and-silicon compounds at 5:4 and 5:3 compositions // Acta Crystallogr. 1967. Vol. 22. P. 940–943.
15. Дворина Т. А., Верхоглядова Т. С. Получение силицидов редкоземельных металлов путем дуговой плавки // Металлы. 1965. Т. 6. С. 38–44.
16. Gladyshevskii E. I., Krypyakevych P. I. Crystal structure of the compounds La_5Si_3 , Ce_5Si_3 , Pr_5Si_3 , Nd_5Si_3 and Sm_5Si_3 // Inorg. Mater. 1965. Vol. 1. P. 644–647.
17. Gladyshevskii E. I. Compounds La_3Si_2 , Pr_3Si_2 , Ce_3Si_2 and their crystal structure // Inorg. Mater. 1965. Vol. 1. P. 648–651.
18. Raman A. On the rare-earth silicides // Trans. Indian Inst. Met. 1968. Vol. 21. N 4. P. 5–8.
19. Гладышевський Е. І., Куликова А. О. Безперервний перехід між структурними типами $\alpha\text{-ThSi}_2$ і $\alpha\text{-GdSi}_2$ в області гомогенності дисиліциду лантану // Доповіді АН УРСР. 1965. С. 1472–1474.
20. Gladyshevskii E. I., Krypyakevych P. I. Monosilicides of rare earth metals and their crystal structures // J. Struct. Chem. 1964. Vol. 5. P. 789–794.
21. Yamanaka S., Izumi S., Maekawa S., Umemoto K. Phase diagram of the La-Si binary system under high pressure and the structures of superconducting LaSi_5 and LaSi_{10} // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 1991–2003.

22. *Schwarzenbach D.* Program LATCON: refine lattice parameters // Lausanne: University of Lausanne, 1966.
23. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows // Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
24. *Akselrud L. G., Grin Yu. N., Zavalii P. Yu.* et al. CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Coll. Abstr. 12th European Crystallographic Meeting. Vol. 3. Moscow: Nauka, 1989. P. 155.
25. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) // Saclay, France, 1998.
26. *Langer T., Dupke S., Eckert H., Matar S. F.* ⁷Li and ²⁹Si solid state NMR and chemical bonding of La₂Li₂Si₃ // Solid State Sciences. 2012. Vol. 14. Is. 3. P. 367–374.
27. *Merlo F., Palenzona A., Pani M., Dhar S. K.* et al. Structural and magnetic properties of the new R₂Li₂Si₃ compounds (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) // Journal of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 394. Is. 1–2. P. 101–106.

INTERACTION OF THE COMPONENTS IN THE La–Li–Si TERNARY SYSTEM AT 400 °C

A. Stetskiy^{1,2}

¹Ivano-Frankivsk National Medical University,
Galytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine
e-mail: andrijstetskiy69@gmail.com;

²Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

The isothermal cross-section of the phase diagram of the system La–Li–Si based on X-ray phase and local X-ray spectral analyses was constructed at the temperature 400 °C in the range 30–100 at. % Si. Three new ternary compounds have been synthesized for the first time: LaLiSi₂ (ST CaLiSi₂, Pearson symbol *oP16*, space group *Pnma*, $a = 0,7721(2)$, $b = 0,3887(4)$, $c = 1,0632(5)$ nm), LaLiSi (ST LaPtSi, Pearson symbol *tI12*, space group *I4₁md*, $a = 0,4186(2)$, $c = 1,4232(5)$ nm), LaLi_{0,35}Si_{1,65} (ST α -ThSi₂, Pearson symbol *tI12*, space group *I4₁amd*, $a = 0,4194(3)$, $c = 1,4103(7)$ nm). All these compounds have been refined using powder X-ray diffraction data (diffractometers STOE STADI P and URD-6 (CuK α -radiation)). The existence of the ternary compound La₂Li₂Si₃ (ST Ce₂Li₂Ge₃) and binary phases LaSi_{2-x}, LaSi, La₅Si₄, La₅Si₃, La₃Si₂, Li₂₂Si₅, Li₁₃Si₄, Li₁₄Si₆, Li₁₂Si₇, Li₂Si was confirmed. Solubility of the third component in the binary compounds was not observed.

Key words: Lanthanum, Lithium, Silicon, ternary system, phase equilibria, synthesis, intermetallic compounds, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 12.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017