

УДК 546.3-34'56'86

ПОЛІМОРФІЗМ БІНАРНОЇ СПОЛУКИ Li_3Sb

Н. Галапац, І. Тарасюк, Г. Дмитрів, В. Павлюк

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

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного порошкового аналізу підтверджено існування у подвійній системі Li–Sb двох бінарних сполук. Уточнено кристалічну структуру високотемпературної (структурний тип Na_3As , просторова група $P6_3/mmc$, $a = 0,46884(7)$ нм, $c = 0,83258(1)$ нм, $R_B = 6,15$, $R_F = 4,27$ %) та вперше низькотемпературної (структурний тип BiF_3 , просторова група $Fm\bar{3}m$, $a = 0,65709(1)$ нм, $R_B = 4,35$, $R_F = 2,99$ %) модифікацій сполуки Li_3Sb .

Ключові слова: Літій, кристалічна структура, подвійна система, фазовий перехід.

Для подвійної системи Li–Sb у літературі є два різні варіанти діаграми стану, один з них (за даними праці [1]) показаний на рис. 1, а. Ця фазова діаграма розрахована з використанням термодинамічних даних з літератури. У твердому стані Li в (Sb) і Sb в (Li) практично не розчиняються. Для системи характерна проста взаємодія, простежується утворення двох бінарних сполук з вузькими областями гомогенності, кристалографічні характеристики яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук системи Li–Sb

Сполука	СТ	ПГ	Символ Пірсона	Параметри комірки, нм		Література
				<i>a</i>	<i>c</i>	
Li_2Sb	Mg_2In	$P\bar{6}2m$	<i>hP9</i>	0,7947	0,3260	3
Li_2Sb	Mg_2Ga	$P\bar{6}2c$	<i>hP18</i>	0,7946	0,6527	4
$\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$	BiF_3	$Fm\bar{3}m$	<i>cF16</i>	0,7937(3)	0,6535(2)	*
				0,6559	–	2
				0,65709(1)	–	*
$\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$	Na_3As	$P6_3/mmc$	<i>hP8</i>	0,4701	0,8309	2
				0,46884(7)	0,83258(1)	*

* Наші результати.

Про сполуку Li_3Sb повідомляли ще 1937 р. автори праці [2]. Вона має дві поліморфні модифікації, для кубічної досі визначено тільки параметри комірки, а структура не уточнена. Сполука $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ утворюється з розплаву за температури 1 150 °С, за 650 °С відбувається поліморфне перетворення в $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$. Стибід Li_2Sb утворюється за перитектичною реакцією за 825 °С. Автори [3] виготовили його сплавленням літію і стибію у молібденових тиглях, рентгенівським порошковим методом визначено просторова група (ПГ) $P\bar{6}2m$. Дещо пізніше у праці [4] сплави виготовили з чистих компонентів у атмосфері аргону за температури 1 000 °С у танталових тиглях.

Структуру Li_2Sb визначили за допомогою рентгенівського методу монокристала. Вона належить до структурного типу (СТ) Mg_2Ga , ПГ $P\bar{6}2c$, з удвічі більшим параметром елементарної комірки c , ніж повідомляли автори [3].

Інший варіант діаграми стану системи Li-Sb (див. рис. 1, б) запропонували автори праці [5]. Цей варіант ґрунтується на результатах термічного аналізу.

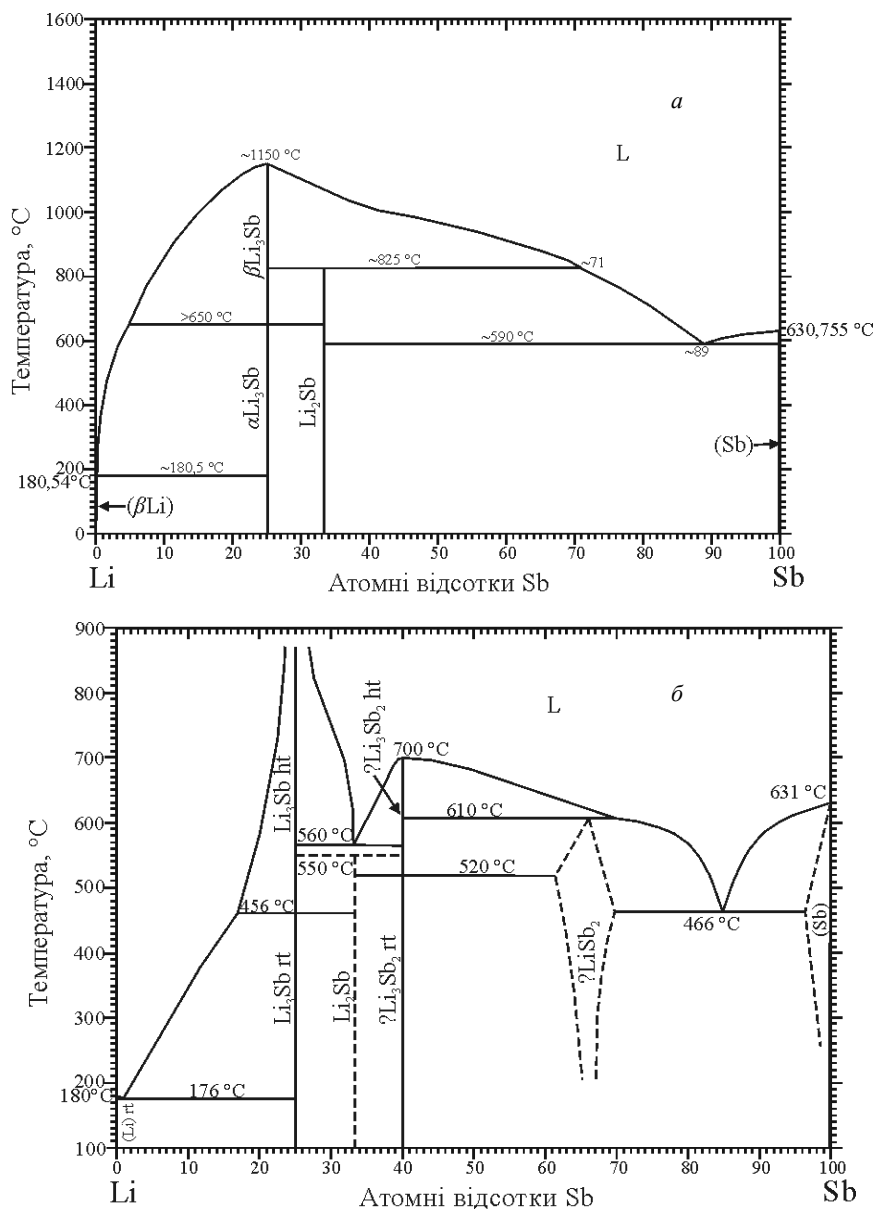


Рис. 1. Діаграми стану системи Li-Sb за [1] (а) та [5] (б)

За даними аналізу у системі Li–Sb існують чотири бінарні інтерметаліди складів Li_2Sb , Li_3Sb (BTM та НТМ), Li_3Sb_2 (BTM та НТМ) та LiSb_2 , який має значну область гомогенності. У цій праці не наведено жодних структурних характеристик згаданих вище сполук.

Під час дослідження фазових рівноваг у потрійній системі Li–Cu–Sb ми отримали результати, які підтверджують дані про подвійну систему Li–Sb, наведені в [1], та вперше уточнили структуру бінарної сполуки $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$.

Частину зразків для дослідження виготовляли сплавлянням шихти, яка складається із наважок чистих металів (Cu – 0,98, Li – 0,982, Sb – 0,999 мас. частки основного компонента), в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан) під тиском $1,1 \cdot 10^5$ Па. Іншу частину зразків, багатих на літій, готували зі стехіометричних кількостей вихідних компонентів у індукційній печі в атмосфері аргону. Шихту металів попередньо запаювали у танталові тиглі в інертній атмосфері, щоб уникнути будь-яких втрат літію.

Склади сплавів контролювали, порівнюючи масу шихти з масою сплаву. Якщо втрати у процесі плавлення становили менше 0,05 мас. частки сплаву, то склад зразка приймали таким, що дорівнює складу шихти. Для гомогенізації сплави поміщали в танталові контейнери та запаювали у вакуумовані кварцові ампули, потім відпалювали у муфельній електропечі МП-60 (точність автоматичного регулювання температури ± 1 °C) за температури 200 °C протягом двох місяців. Відпалені сплави гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Сплави зберігали під шаром індиферентного масла, попередньо очищеного та зневодненого. Масиви експериментальних інтенсивностей рефлексів одержали за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-2.0М (FeK_α -випромінювання) та STOE STADI P (MoK_α -випромінювання).

За температури відпалу в системі Li–Sb підтверджено існування бінарних сполук Li_3Sb і Li_2Sb . За результатами дослідження з'ясовано, що вони не розчиняють третього компонента. Ми не уточнювали структури бінарної сполуки Li_2Sb , оскільки це зроблено методом монокристала авторами праці [4].

На дифрактограмі, знятій з невідпаленого сплаву складу Li_3Sb , вдалося зафіксувати високотемпературну гексагональну модифікацію цієї сполуки. Експериментальний масив даних з однофазового зразка отримали на дифрактометрі STOE STADI P (MoK_α -випромінювання, кроковий метод знімання, $9^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, крок сканування – $0,02^\circ$, час сканування в одній точці – 8 с).

Кристалічну структуру сполуки $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ (табл. 2) уточнено методом порошку (СТ Na_3As , $a = 0,46884(7)$ нм, $c = 0,83258(1)$ нм, $R_B = 6,15$, $R_F = 4,27$ %) з використанням програми FullProf [6]. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми цієї сполуки зображені на рис. 2. Елементарна комірка та координаційні багатогранники атомів (КБ) у структурі $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ показані на рис. 3.

Таблиця 2

Координати та загальні ізотропні теплові параметри атомів у структурі сполуки Li_3Sb (гексагональна модифікація)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{во}} \times 10^2, \text{нм}^2$
Sb	$2c$	1/3	2/3	1/4	0,85(2)
Li1	$2b$	0	0	1/4	0,85(2)
Li2	$4f$	1/3	2/3	0,583(1)	0,85(2)

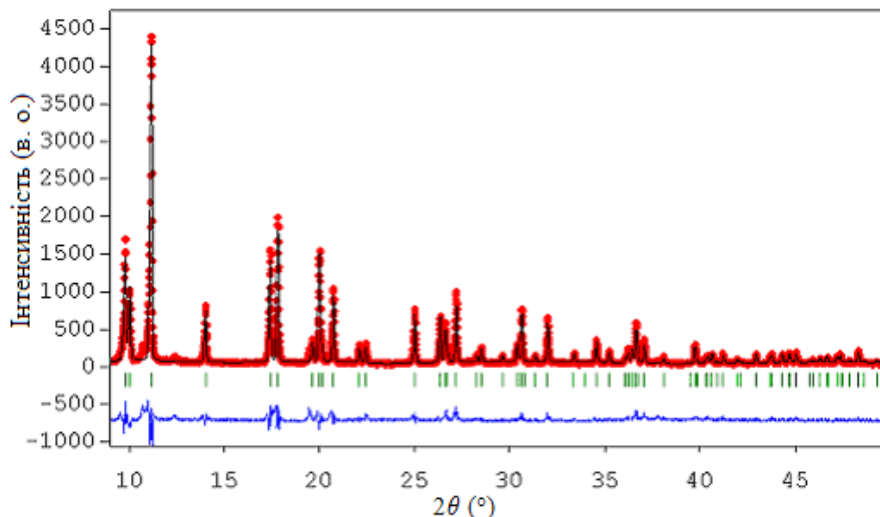


Рис. 2. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми сполуки β - Li_3Sb

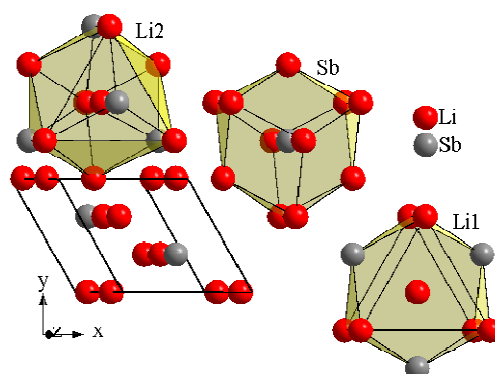


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні багатогранники атомів у структурі Li_3Sb (гексагональна модифікація)

Координаційними багатогранниками для всіх атомів у цій сполуці є тригональні призми з додатковими атомами. Координаційні числа (КЧ) дорівнюють 9 для Li1 та 11 для Li2 та Sb . Різниця в КЧ зумовлена різною кількістю додаткових атомів навпроти граней тригональних призм.

Кристалічну структуру сполуки α - Li_3Sb уточнено методом порошку за дифрактограмою, отриманою зі сплаву складу $\text{Li}_{55}\text{Cu}_{20}\text{Sb}_{25}$ на дифрактометрі STOE STADI P (MoK_α -випромінювання, кроковий метод знімання, $8^\circ \leq 2\theta \leq 59^\circ$, крок сканування – $0,02^\circ$, час сканування в одній точці – 8 с). Окрім серії піків основної фази Li_2CuSb (СТ CuHg_2Ti , ПГ $F43m$), дифрактограма містила комплект піків іншої фази. Його індексування за допомогою програми TREOR-90 [7] вказало на сполуку кубічної сингонії з параметром комірки $a = 0,6574(2)$ нм, що відповідає кубічній модифікації бінарної сполуки Li_3Sb (СТ BiF_3 , ПГ $Fm\bar{3}m$). Саме цю модель структури

бінарної сполуки ми використали для уточнення структури методом Рітвельда. Остаточно структуру α -Li₃Sb уточнено до значення факторів розбіжності $R_B = 4,35$, $R_F = 2,99$ % ($a = 0,65709(1)$ нм; вміст фази 14,76(2) мас. %; параметри ширини піків $U = 0,181(2)$, $V = 0,025$, $W = 0,006(1)$; параметр асиметрії піків $C_M = -0,007(3)$). Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразка складу Li₅₅Cu₂₀Sb₂₅ зображені на рис. 4. Координати атомів та ізотропні теплові коливання для кубічної модифікації сполуки Li₃Sb наведені в табл. 3. У структурі сполуки α -Li₃Sb всі атоми (Літій та Стийбій) мають КЧ 14, КБ – ромбододекадр (рис. 5).

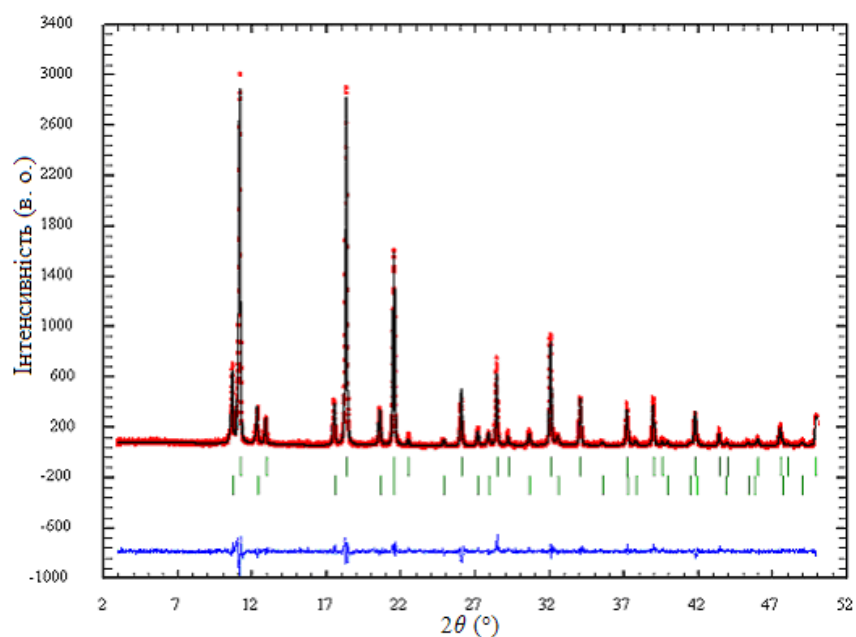


Рис. 4. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразка складу Li₅₅Cu₂₀Sb₂₅

Таблиця 3

Координати та загальні ізотропні теплові параметри атомів у структурі сполуки Li₃Sb (кубічна модифікація)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2, \text{нм}^2$
Sb	4a	0	0	0	0,93(7)
Li1	4b	1/2	1/2	1/2	0,93(7)
Li2	8c	1/4	1/4	1/4	0,93(7)

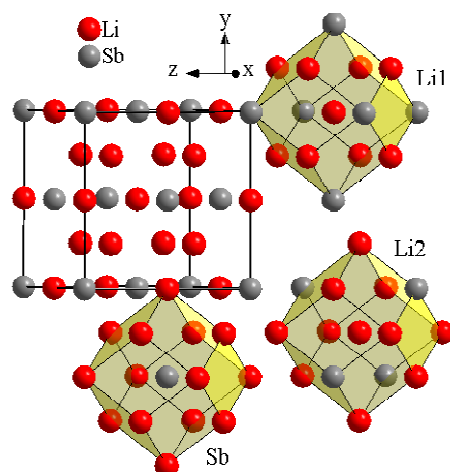


Рис. 5. Елементарна комірка та координаційні багатогранники атомів у структурі Li_3Sb (кубічна модифікація)

Температурні поліморфні модифікації сполук існують і в деяких інших подвійних системах Літію з p -елементами, переважно це елементи п'ятої групи. За стехіометрією їх можна розділити на дві групи. У системах Li-Pb і Li-Bi низько- і високотемпературну модифікації мають бінарні сполуки складу 1:1, а у системах Li-As і Li-Sb поліморфного перетворення зазнають сполуки Li_3X .

Отже, унаслідок рентгенографічного дослідження сплавів підтверджено ті літературні відомості, згідно з якими у системі Li-Sb існують дві бінарні сполуки з вузькими областями гомогенності. Сполука Li_3Sb має дві поліморфні модифікації: низькотемпературну $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$, що кристалізується у СТ BiF_3 (ПГ $Fm\bar{3}m$), та високотемпературну $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$, яка належить до типу Na_3As (ПГ $P6_3/mmc$). Кристалічна структура даних сполук уточнена методом Рітвельда за масивами порошкових даних до значень факторів розбіжності $R_B = 4,35$ та $R_F = 6,15$ %, відповідно.

Роботу виконано в рамках теми ХН-89П (номер державної реєстрації 0111U001089).

1. Sangster J., Pelton A.D. The Li-Sb (Lithium-Antimony) System // J. Phase Equilib. 1993. Vol. 14. N 4. P. 514–517.
2. Brauer G., Zintl E. Konstitution von Phosphiden, Arseniden, Antimoniden und Wismutiden des Lithiums, Natriums und Kaliums // Z. Phys. Chem. (Abt. B). 1937. Bd. 37. S. 323–352.
3. Gerardin R., Aubry J. Chimie Minerale. Preparation et identification d'un nouveau compose binaire Li_2Sb // Compt. Rend. Hebdomad. Seanc. l'Acad. Scienc, C: Scienc. Chim. 1974. Vol. 278. P. 1097-1098.
4. Mueller W. Darstellung und Struktur der Phase Li_2Sb // Z. Naturforsch. 1977. Vol. 32B. P. 357–359.
5. Fedorov P.I. Lithium–Antimony System // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. Vol. 40. N 5. P. 815–817.

6. *Rodriguez-Carvajal J.* Program FullProf. 2k (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).
7. *Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M.* TREOR-90, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries // *J. Appl. Crystallogr.* 1985. Vol. 18. P. 367–370.

POLYMORPHISM OF Li_3Sb BINARY COMPOUND

N. Halapats, I. Tarasiuk, G. Dmytriv, V. Pavlyuk

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

The existence of two binary compounds was confirmed by means of X-ray phase and X-ray structure analyses in the Li–Sb binary system. The crystal structure of the high-temperature (Na_3As structure type, space group $P6_3/mmc$, $a = 0.46884(7)$ nm, $c = 0.83258(1)$ nm, $R_B = 6.15$, $R_F = 4.27$ %) and for the first time room-temperature (BiF_3 structure type, space group $Fm\bar{3}m$, $a = 0.65709(1)$ nm, $R_B = 4.35$, $R_F = 2.99$ %) modifications of the Li_3Sb compound was refined.

Key words: lithium, crystal structure, binary system, phase transition

ПОЛИМОРФИЗМ БИНАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ Li_3Sb

Н. Галапац, И. Тарасюк, Г. Дмытрев, В. Павлюк

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного порошкового анализов подтверждено существование в двойной системе Li–Sb двух бинарных соединений. Уточнено кристаллическую структуру высокотемпературной (структурный тип Na_3As , пространственная группа $P6_3/mmc$, $a = 0,46884(7)$ нм, $c = 0,83258(1)$ нм, $R_B = 6,15$, $R_F = 4,27$ %) и впервые низкотемпературной (структурный тип BiF_3 , пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = 0,65709(1)$ нм, $R_B = 4,35$, $R_F = 2,99$ %) модификаций соединения Li_3Sb .

Ключевые слова: литий, кристаллическая структура, двойная система, фазовый переход.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011