

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 LiAg<sub>2</sub>Ga: структурний тип – MnCu<sub>2</sub>Al, просторова група – Fm-3m, параметр комірки  $a = 6,3146(4)$  Å. Підтверджено існування сполуки Li<sub>2</sub>AgGa та виявлено утворення твердого розчину Li в бінарній сполуці Ag<sub>2</sub>Ga.

*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 LiAg<sub>2</sub>Ga автор запропонував різні структурні типи: MnCu<sub>2</sub>Al (BiF<sub>3</sub>) 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  $\pm 1$  °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 ( $FeK_{\alpha}$ -випромінювання) та STOE STADI P ( $MoK_{\alpha}$ -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  $\beta$  і  $\gamma_3$ , 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].

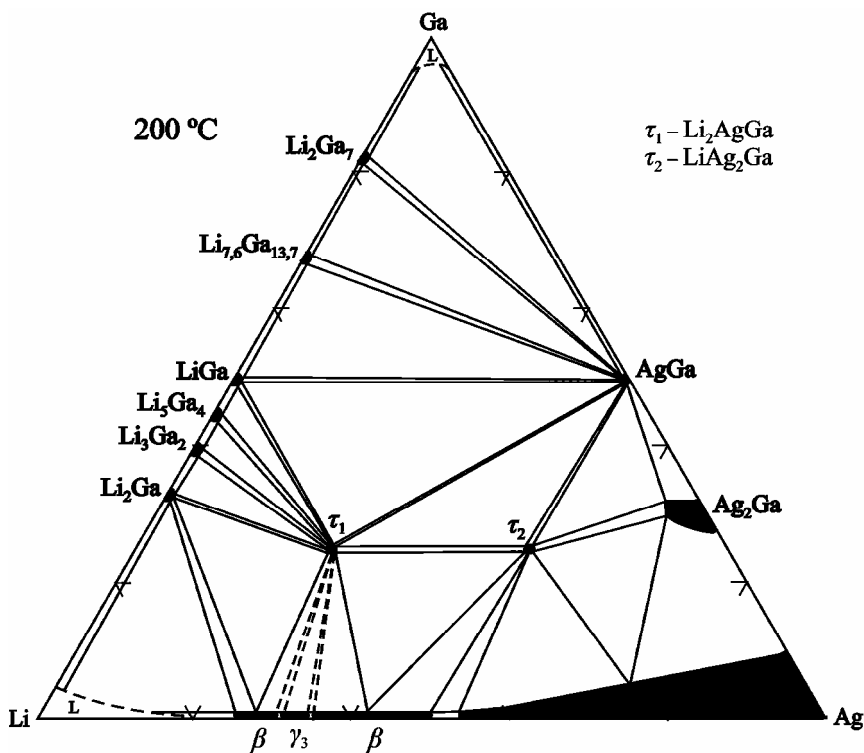


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–Ag–Ga при 200 °С

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  $\text{LiAg}_2\text{Ga}$  досліджено методом порошку. Дифрактограму зі зразка складу  $\text{Li}_{25}\text{Ag}_{50}\text{Ga}_{25}$  отримано на дифрактометрі STOE STADI P (Mo $K_\alpha$ -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  $\text{LiAg}_2\text{In}$ , яка належить до СТ  $\text{MnCu}_2\text{Al}$ , то для уточнення структури взято координати атомів цього структурного типу. Теоретичний, експериментальний та різницевий профілі дифрактограми зразка складу  $\text{LiAg}_2\text{Ga}$  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).

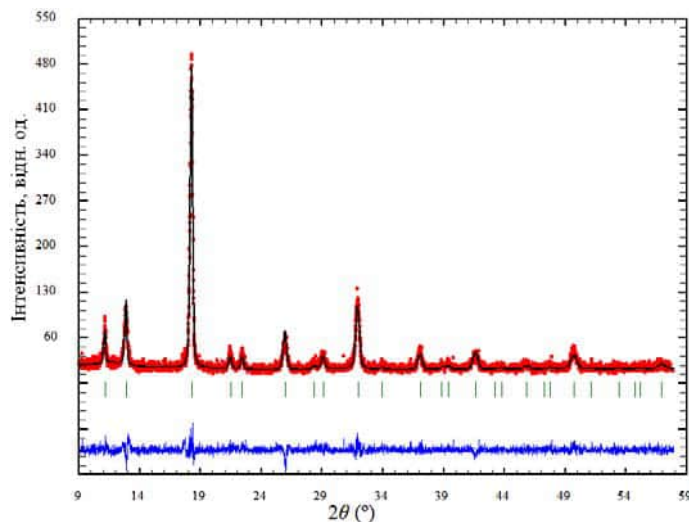


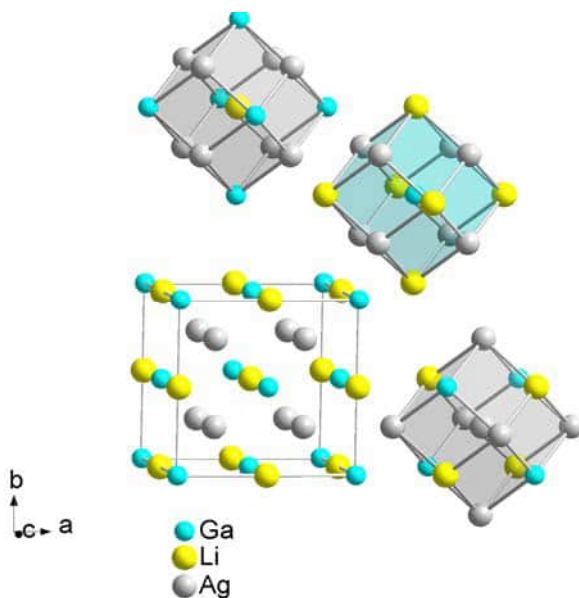
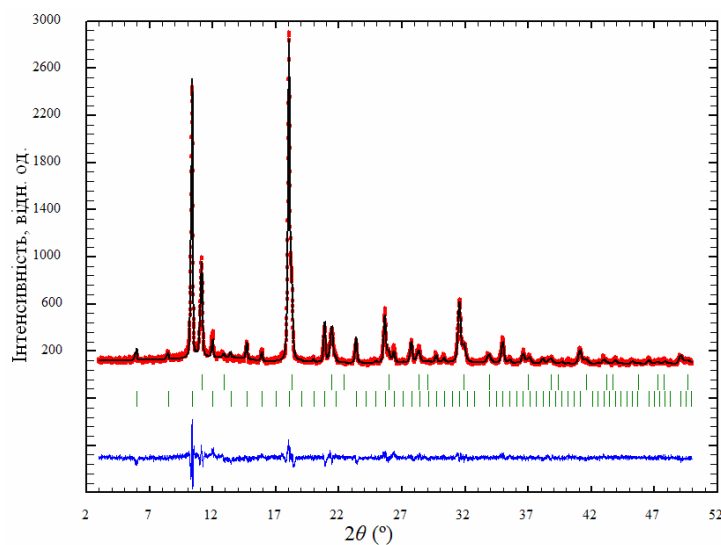
Рис. 2. Експериментальна (кружечки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка складу  $\text{LiAg}_2\text{Ga}$

Таблиця 1

Координати атомів у структурі сполуки  $\text{LiAg}_2\text{Ga}$

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  $\text{Li}_2\text{AgGa}$ , яка кристалізується у СТ  $\text{Li}_2\text{AgSb}$  (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  $\text{Li}_2\text{AgGa}$ , ця дифрактограма містить піки бінарної сполуки  $\text{Li}_9\text{Ag}_4$ . 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  $\text{Li}_2\text{AgGa}$  ( $a = 6,289(2) \text{ \AA}$ ) наведені в табл. 2.

Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі  $\text{LiAg}_2\text{Ga}$ Рис. 4. Експериментальна (кружечки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка складу  $\text{Li}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Ga}_{10}$ 

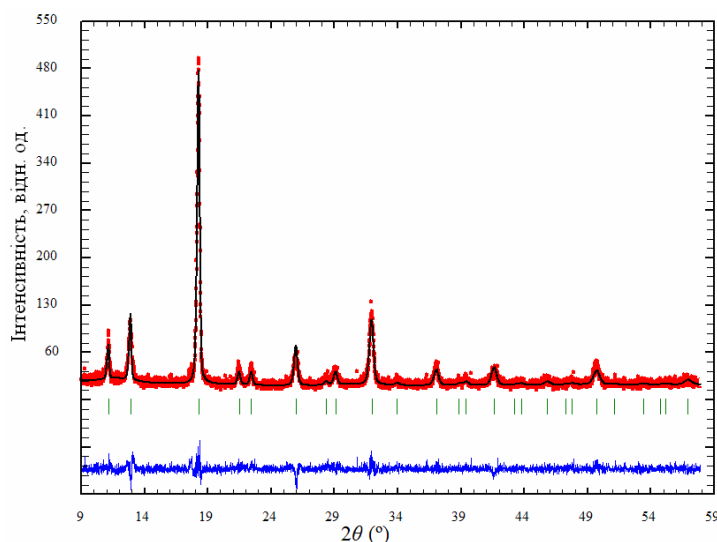
На основі бінарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{Ga}$  (ПГ  $P-62m$ ,  $a = 7,768$ ,  $c = 2,8759$  Å [10]) в системі утворюється твердий розчин. Унаслідок уточнення ми спостерігали заміщення атомів Ag на атоми Li. Дифрактограма зразка  $\text{Li}_{15}\text{Ag}_{62}\text{Ga}_{33}$  показана на рис. 5. Параметри 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  $\text{Li}_2\text{AgGa}$ 

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  $\text{LiAg}_2\text{Ga}$  та  $\text{Li}_2\text{AgGa}$  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.

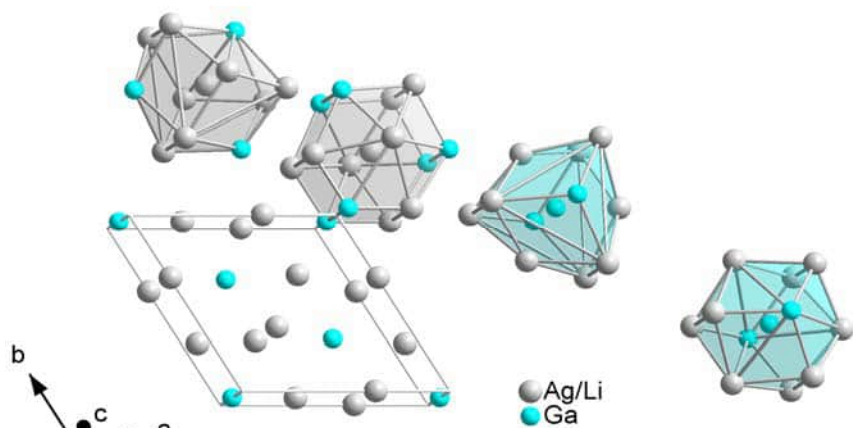


Рис. 6. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі  $\text{Li}_{0,14}\text{Ag}_{1,86}\text{Ga}$

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

1. *Pauly H., Weiss A., Witte H.* The Crystal Structure of the Ternary Intermetallic Phases  $\text{Li}_2\text{EX}$  ( $E = \text{Cu, Ag, Au}$ ;  $X = \text{Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi}$ ) // *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  $\text{LiAg}_2\text{In}$  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  $\text{Ag}_2\text{Ga}$  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<sub>2</sub>Ga ternary compound was refined. The above compound crystallizes in MnCu<sub>2</sub>Al structure type and is isostructural to LiAg<sub>2</sub>In compound. The existence of Li<sub>2</sub>AgGa ternary compound has been confirmed. The refined cell parameters for the alloys series between Li<sub>2</sub>AgGa and LiAg<sub>2</sub>Ga 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<sub>2</sub>Ga 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<sub>2</sub>Ga compound crystallizes in cubic symmetry, the structural type is MnCu<sub>2</sub>Al,  $a = 6.3146(4)$  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<sub>2</sub>AgGa and Li<sub>9</sub>Ag<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>Ga binary compound. As the result of refinement substitution of Li atoms for Ag atoms was observed. The atom parameters in Li<sub>0.14</sub>Ag<sub>1.86</sub>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<sub>2</sub>Ga and Li<sub>2</sub>AgGa 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 LiAg<sub>2</sub>Ga: СТ – MnCu<sub>2</sub>Al, ПГ – Fm-3m, a = 6,3146(4) Å. Подтверждено образование соединения Li<sub>2</sub>AgGa и обнаружено существование твердого раствора Li в бинарном соединении Ag<sub>2</sub>Ga.

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

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013  
Прийнята до друку 19.12.2013