

УДК 546.3-15'557'234'591

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Li–Ag–Sb

І. Тарасюк¹, Г. Дмитрів¹, В. Павлюк¹, Г. Паулі², Г. Еренберг^{2,3}

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

² Інститут матеріалознавства, Технічний університет м. Дармштадт,
Петерсенштрассе, 23, D-64287 Дармштадт, Німеччина

³ Інститут твердого тіла і дослідження матеріалів ім. Г. Лейбніца,
Гельмгольтцштрассе, 20, D-01069 Дрезден, Німеччина

Методами рентгенофазового і частково рентгеноструктурного аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–Ag–Sb при 200 °С в повному концентраційному інтервалі. Методом порошку підтверджено кристалічну структуру сполуки Li₂AgSb (структурний тип CuHg₂Ti, просторова група *F*43*m*, *a* = 0,65915(1) нм). Виявлено існування твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки Li₃Sb протяжністю до 15 ат. % Ag.

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

Взаємодія компонентів у потрійних системах Li–Ag–X (де X – *p*-елемент III–V групи) на сьогодні є недостатньо вивченою. Більшість із цих систем досліджували тільки на предмет утворення тернарних сполук [1–2]. Ізотермічні перерізи діаграм стану побудовано лише для систем Li–Ag–Si та Li–Ag–Ge [3]. Характерною рисою всіх цих систем є утворення невеликої кількості потрійних інтерметалідів, найбільше трьох (для X = Si, Ge або Sn). Більшість тернарних ІМС високосиметричні, найпоширенішим структурним типом є CuHg₂Ti.

Мета нашої праці – визначити характер взаємодії компонентів у системі Li–Ag–Sb та вивчити кристалічну структуру нових сполук. У літературі є відомості про існування шести бінарних сполук при температурі відпалювання 200 °С [4–5] і однієї тернарної [6].

Для виготовлення зразків використовували метали такої чистоти: літій – 0,982, срібло – 0,999 та стибій – 0,9999 мас. часток основного компонента. Сплави готували двома методами: електродугової плавки і тигельного синтезу. У першому випадку шихту металів сплавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з використанням гетеру (губчастого титану). Гомогенізуюче відпалювання проводили за температури 200 °С протягом 500 год (сплави, поміщені в танталові контейнери, запаювали у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря). У другому випадку наважки металів поміщали у залізні тиглі, запаювали, нагрівали до 1110 °С і витримували 10 хв при інтенсивному перемішуванні, потім продукт охолоджували до кімнатної температури. Зразки відпалювали за температури 200 °С протягом 500 год у тих самих залізних тиглях.

Рентгенофазовий аналіз 55 сплавів системи Li–Ag–Sb проведено за дифрактограмами, одержаними на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0 (FeK_α -випромінювання) та STOE STADI P (MoK_α -випромінювання). За його результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи при 200 °С, який зображено на рис. 1.

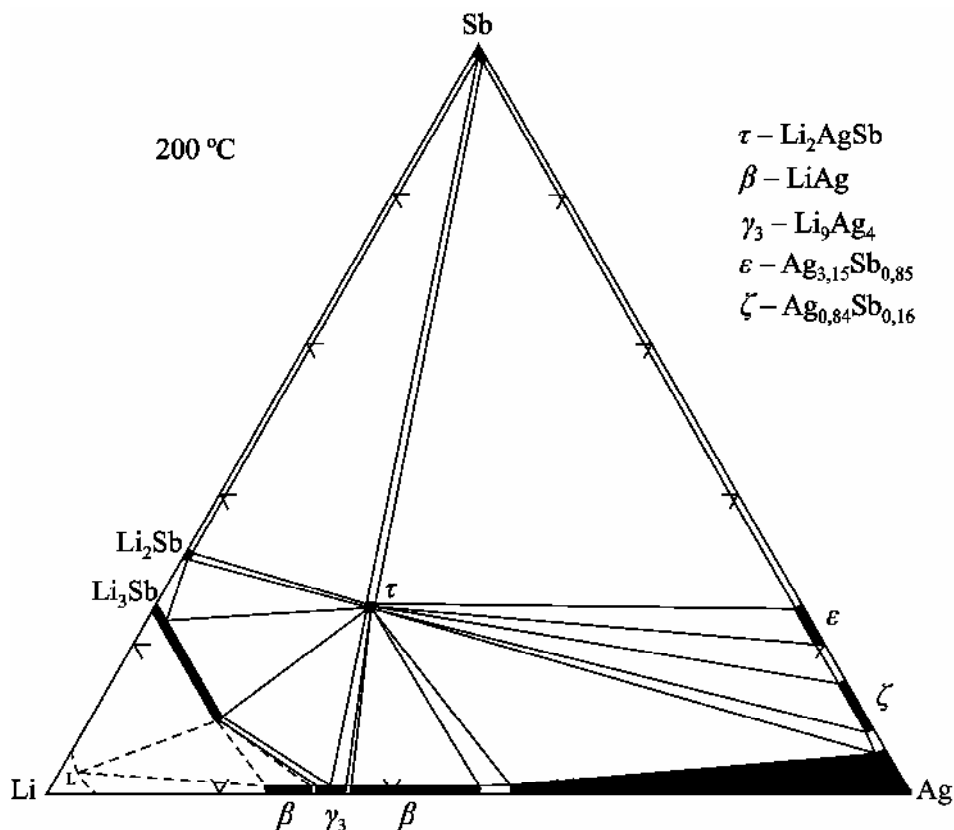


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–Ag–Sb при 200 °С

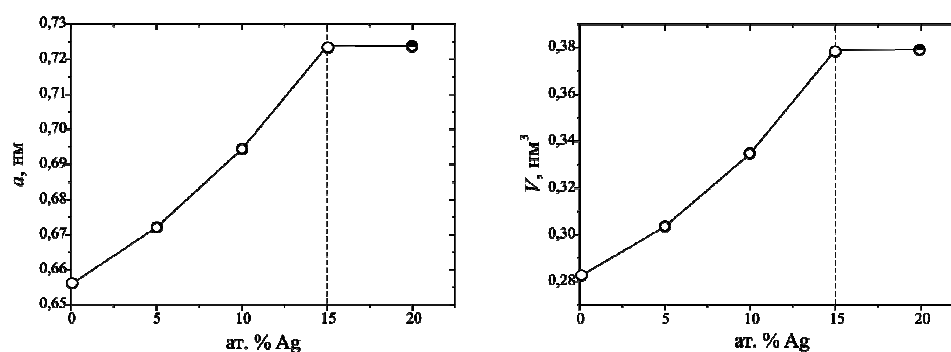
Згідно з нашими і літературними даними, область гомогенності фази β переривається областю існування фази γ_3 при 65–68 ат. % Li. Унаслідок складності приготування рівноважних сплавів у цій області діаграми стану гіпотетичні рівноваги показано пунктиром. За умов дослідження підтверджено існування шести бінарних сполук та тернарної сполуки Li_2AgSb , кристалографічні характеристики якої наведено в табл. 1. Протяжність твердих розчинів на основі бінарних сполук у потрійну область є незначною і не перевищує 3 ат. % третього компонента за винятком фази Li_3Sb , у якій розчинність Ag сягає 15 ат. % (див. табл. 1). Твердий розчин утворюється шляхом заміщення атомів Стибію на Аргентум. Зміну періоду ґратки і об'єму комірки в межах існування твердого розчину $\text{Li}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0\text{--}0,6$) зображено на рис. 2.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики фаз системи Li–Ag–Sb

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Період комірки a , нм	Література
Li_2AgSb	CuHg_2Ti	$F43m$	0,65915(1) 0,6583	* 6
$\text{Li}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0-0,6$)	BiF_3	$Fm\bar{3}m$	0,6558(1)–0,7238(2)	*
Li_3Sb			0,6559	2

* Наші дані.

Рис. 2. Зміна періоду та об'єму комірки в межах існування твердого розчину $\text{Li}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Ag}_x$

Дослідження кристалічної структури тернарної сполуки проведено методом порошку. Дифрактограму отримано на дифрактометрі STOE STADI P (MoK_α -випромінювання, $8^\circ \leq 2\theta \leq 59^\circ$, крок сканування $0,02^\circ$, час сканування в одній точці 8 с). Автоматичне індексування одержаної дифрактограми підтвердило кубічну симетрію. Всі подальші структурні обчислення проведено з використанням програми FullProf [7]. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразка складу $\text{Li}_{50}\text{Ag}_{30}\text{Sb}_{20}$ зображено на рис. 3 ($R_{\text{Bragg}} = 3,91\%$ і $R_F = 3,73\%$). Координати атомів та параметри їх ізотропних теплових коливань наведено в табл. 2. Крім основної фази (вміст Li_2AgSb 88,29 мас. %), у зразку виявлено Ag (10,61 мас. %) і фазу LiAg (1,10 мас. %).

Таблиця 2

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі сполуки Li_2AgSb

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$, нм ²
Li1	$4b$	1/2	1/2	1/2	2,2
Li2	$4c$	1/4	1/4	1/4	2,2
Ag	$4d$	3/4	3/4	3/4	0,98(3)
Sb	$4a$	0	0	0	0,96(2)

Міжатомні віддалі мають допустимі для інтерметалічних сполук значення (див. табл. 3). У структурі сполуки всі атоми мають координаційні многогранники у формі ромбододекаедра ($KЧ = 14$). Структуру сполуки Li_2AgSb та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 4.

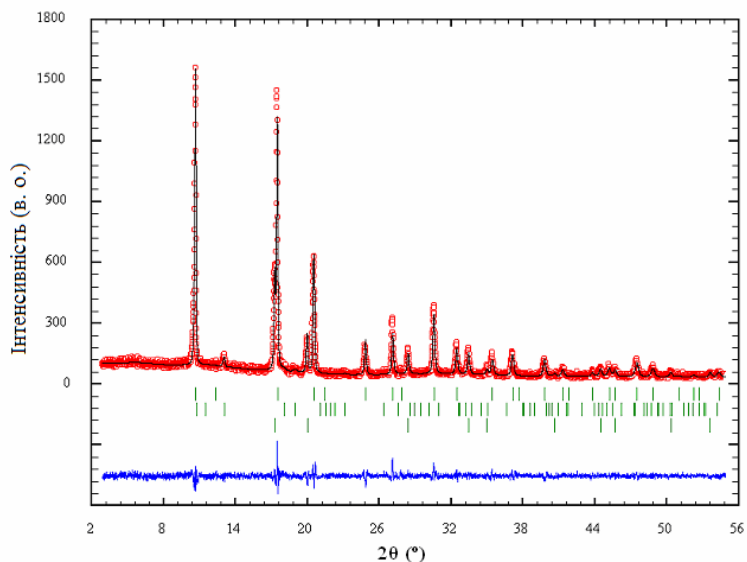


Рис. 3. Теоретична (суцільна лінія), експериментальна (кружечки) та різницєва (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка складу $Li_{50}Ag_{30}Sb_{20}$. Позначки бреггівських відбиттів вгорі відповідають сполуці Li_2AgSb , посередині – Ag, знизу – фазі LiAg

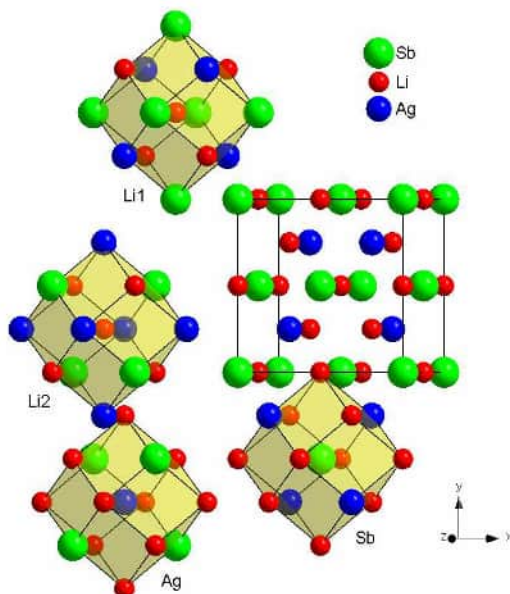


Рис. 4. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі Li_2AgSb

Таблиця 3
Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів
сполуки Li_2AgSb

Атоми		δ , нм	КЧ
Sb–	10Li	0,3292	14
	14Ag	0,2851	
Ag–	10Li	0,2851	14
	4Sb	0,2851	
Li1–	4Li2	0,2851	14
	4Ag	0,2851	
	6Sb	0,3292	
Li2–	4Li1	0,2851	14
	6Ag	0,3292	
	4Sb	0,2851	

Характер взаємодії компонентів у системі досить простий. За умов дослідження підтверджено існування потрібної фази Li_2AgSb точкового складу та її кристалічну структуру. Утворення нових інтерметалідів не виявлено. Особливістю досліджуваної системи є утворення твердого розчину заміщення на основі бінарного інтерметаліду Li_3Sb . Для інших бінарних сполук розчинення третього компонента є незначним (< 3 ат. %).

Частину досліджень фінансово підтримано грантом DFG (EH 183/7).

1. Павлюк В.В. Синтез і кристалохімія інтерметалічних сполук літію: Дис. ... докт. хім. наук. Львів, 1993.
2. Villars P. Pearson's Handbook Desk Edition. Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park, OH 44073. 1997. Vol. 1–2.
3. Кеворков Д.Г. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах {Ti, V, Ag, Pd}–Li–{Si, Ge} та Cu–Li–Si: Дис. ... канд. хім. наук. Львів, 1999.
4. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International. 2000.
5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х т. М., 1997. Т. 1.
6. Pauly H., Weiss A., Witte H. The Crystal Structure of the Ternary Intermetallic Phases Li_2EX (E = Cu, Ag, Au; X = Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi) // Z. Metallkd. 1968. Bd. 59. S. 47–58.
7. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf. 2k (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).

**INTERACTION OF THE COMPONENTS
IN THE Li–Ag–Sb TERNARY SYSTEM****I. Tarasiuk¹, G. Dmytriv¹, V. Pavlyuk¹, H. Pauly², H. Ehrenberg^{2,3}**

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

² *Materials Science, Darmstadt University of Technology,
Petersenstrasse, 23, D-64287 Darmstadt, Germany*

³ *IFW Dresden, Helmholtzstrasse, 20, D-01069 Dresden, Germany*

The interaction of the components in the Li–Ag–Sb system at 200 °C in the whole concentration range has been investigated by means of X-rays analysis. The crystal structure of the Li₂AgSb compound (structure type CuHg₂Ti, space group *F43m*, *a* = 0.65915(1) nm) has been confirmed by powder diffraction data. The existence of the solid solution on the base of Li₃Sb binary phase up to 15 at. % Ag has been established.

Financial support from DFG (EH 183/7) is gratefully acknowledged.

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

Стаття надійшла до редколегії 15.10.2007
Прийнята до друку 03.01.2008