

УДК 546. 881. 883. 181.1

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.056>

Ярослава ЛОМНИЦЬКА, Марія ДЗЕВЕНКО, Анастасія КУШНІР

ВЗАЄМОДІЯ ТАНТАЛУ ТА ВАНАДІЮ З ВЕЛИКИМ ВМІСТОМ ФОСФОРУ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yalomnytska@gmail.com*

Рентгенівськими порошковими методами аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі Ta–V–P в області 50–67 ат. % P і, з врахуванням попереднього дослідження в області 0–50 ат. % P, побудовано діаграму фазових рівноваг за температури 1 070 К. Виявлено існування вищого тернарного фосфіду $Ta_{0,95(3)}V_{0,05(3)}P_2$ та з'ясовано, що його кристалічна структура належить до типу $OsGe_2$ (C2/m, $a = 8,8602(4)$, $b = 3,2666(2)$, $c = 7,4867(4)$ Å, $\beta = 119,309(2)^\circ$). Цей фосфід можна вважати стабілізованим домішкою ванадію бінарним фосфідом TaP_2 , який, як з'ясовано під час дослідження, існує за температури 870 К, а за температури 1 070 К розкладається на TaP і P. За таких же температурних умов існує фосфід VP_2 зі структурою типу $OsGe_2$.

Ключові слова: тернарні фосфіди, кристалічна структура, фазові рівноваги, рентгенівські методи аналізу.

Вступ

Взаємодію компонентів у системі Ta–V–P раніше досліджено рентгенівськими методами аналізу за 1 070 К, однак лише в області до 50 ат. % фосфору [1]. У цій концентраційній ділянці системи побудовано частину ізотермічного перерізу діаграми стану. З'ясовано, що твердий розчин заміщення на основі V_2P (структурний тип Co_2Si) досягає граничного складу $V_{0,8}Ta_{1,2}P$ (структурний тип $TiNiSi$, для $V_{2,0-0,8}Ta_{0-1,2}P$ $a = 6,200(5)$ – $6,374(3)$, $b = 3,302(3)$ – $3,396(2)$, $c = 7,548(4)$ – $7,677(3)$ Å), а між ізоструктурними фосфідами M_3P (структурний тип Ti_3P) утворюється неперервний ряд твердих розчинів заміщення $(Ta,V)_3P$. У спорідненій системі Nb–V–P [2] також існує неперервний ряд твердих розчинів заміщення $(Nb,V)_3P$ зі структурою типу Ti_3P і твердий розчин заміщення на основі V_2P (структура типу $CoSi_2$) до граничного складу NbVP зі структурою типу $TiNiSi$ (надструктура до типу $CoSi_2$). Під час дослідження взаємодії танталу з фосфором і деякими перехідними металами, зокрема в системах Ta–Cr–P [3], Ta–Ti–P [4] за 1 070 К, ми виявили існування вищих тернарних фосфідів зі структурою типу $OsGe_2$: $Ta_{0,92(2)}Cr_{0,08(2)}P_2$ ($a = 8,8590(3)$, $b = 3,2671(2)$, $c = 7,4874(3)$ Å, $\beta = 119,315(2)^\circ$); $Ta_{0,855(7)-0,93(3)}Ti_{0,145(7)-0,07(3)}P_2$ ($a = 8,8446(2)$ – $8,8556(9)$, $b = 3,26054(7)$ – $3,2654(4)$, $c = 7,4741(1)$ – $7,4846(8)$ Å, $\beta = 119,308(1)$ – $119,307(2)^\circ$). Це дало змогу припустити, що у системі Ta–V–P в області високого вмісту фосфору теж утворюється фосфід зі структурою типу (CT) $OsGe_2$.

Ця праця присвячена подальшому дослідженню взаємодії компонентів у системі Ta–V–P з метою пошуку вищих фосфідів і побудови діаграми фазових рівноваг в області до 67 ат. % P.

Методика експерименту

Для дослідження взаємодії у потрійній системі Ta–V–P зразки масою 0,5 г синтезували спіканням у вакуумованих кварцових ампулах (підняття температури на 100° за добу і витримування за 1 070 K протягом 7 діб) з наступним гомогенізувальним відпалюванням за 1 070 K (800 год), після чого їх гартували у холодній воді, щоб зафіксувати стан за цієї температури. Для синтезу використовували високочисті порошки металів і червоного фосфору з умістом основного компонента, не меншим за 99,99 мас. %. Досліджували зразки, маса яких відрізнялася від маси наважки не більше, ніж на 2 мас. %.

Досліджували зразки методами рентгенівського аналізу: фазового аналізу за дифрактограмами, структурного аналізу методом порошку (дифрактометри ДРОН-2М, FeK_{α} випромінювання; ДРОН-3М, CuK_{α} випромінювання з кроком сканування 2θ 0,05° і часом експозиції в кожній точці 10–20 с; STOE STADI P, $CuK_{\alpha 1}$ випромінювання з кроком сканування 2θ 0,015° і часом експозиції в кожній точці 100–200 с). Для розрахунків використовували комплекси програм WinCSD [5] і Full Prof [6]. Структуру сполук розшифрували методом Рітвельда за дифрактограмами порошку [7].

Результати експерименту та їхнє обговорення

У подвійних фосфідних системах з вмістом понад 0,50 мол. частки P підтверджено за 1 070 K існування лише двох сполук: TaP (СТ NbAs) і VP (СТ NiAs) [8, 13]. Сполуки TaP_2 [9] зі структурою типу $OsGe_2$ синтезом за температури 1 070 K не отримано. Не отримано також за 1 070 K вищих фосфідів ванадію $VP_{1,75}$ (дефектний (СТ PbFCl) [10] та VP_4 (СТ CrP₄) [12], одержаних в умовах високого тиску, а також VP_2 (СТ $OsGe_2$) [11].

Для дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Ta–V–P синтезовано низку зразків. Результати фазового аналізу зразків дали змогу визначити фазові рівноваги в області з високим вмістом фосфору і, разом з даними нашого попереднього дослідження в області 50 ат. % P, побудувати діаграму фазових рівноваг за 1 070 K, зображену на рис. 1. Результати дослідження за 870 K частини системи наведено поруч.

Щоб визначити, за яких температур існує дифосфід TaP_2 , ми синтезували декілька зразків цього складу за температур 1 070, 1 170 і 870 K методом спікання. Лише за температури 870 K вдалося отримати дифосфід TaP_2 зі структурою типу $OsGe_2$, причому без домішки фосфіду TaP і без залишку фосфору. За вищих температур (1 070 і 1 170 K) існує лише монофосфід TaP, крім того, в ампулі містився залишок фосфору. Отож, дифосфід TaP_2 , який у нашому дослідженні утворився за температури 870 K, за вищих температур розкладається на монофосфід і фосфор. Ми підтвердили наявність відповідних сполук за різних температур уточненням структур (рис. 1, а, б, табл. 1, 2). Точної температури розкладу $TaP_2 \rightarrow TaP + P$ не визначали.

Аналогічно проведене нами дослідження зразків у системі ванадій–фосфор підтвердило, що фосфід VP_2 зі структурою типу $OsGe_2$ [11] існує за температури

870 K, а за температури 1 070 K він повністю розкладається на VP [13] і фосфор (табл. 3, 4, рис. 2, в, г).

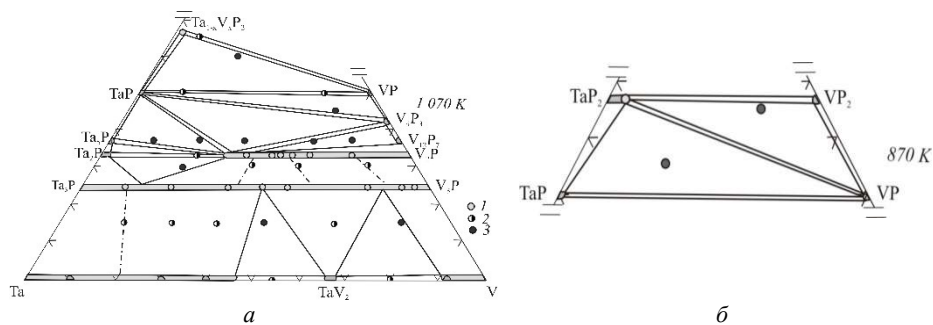


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг системи Та–V–P за 1 070 K в області 0–67 ат. % P (а) та за 870 K в області 50–67 ат. % P (б); 1, 2, 3 – одно-, дво-, трифазні зразки.

Fig. 1. Chemical and phase composition of the samples and the isothermal section of Ta–V–P system (0–67 at. % P) at $T = 1\,070\text{ K}$ and at $T = 870\text{ K}$ in the region 50–67 at. % P (b); 1, 2, 3 – one phase, two phase and three phase specimens.

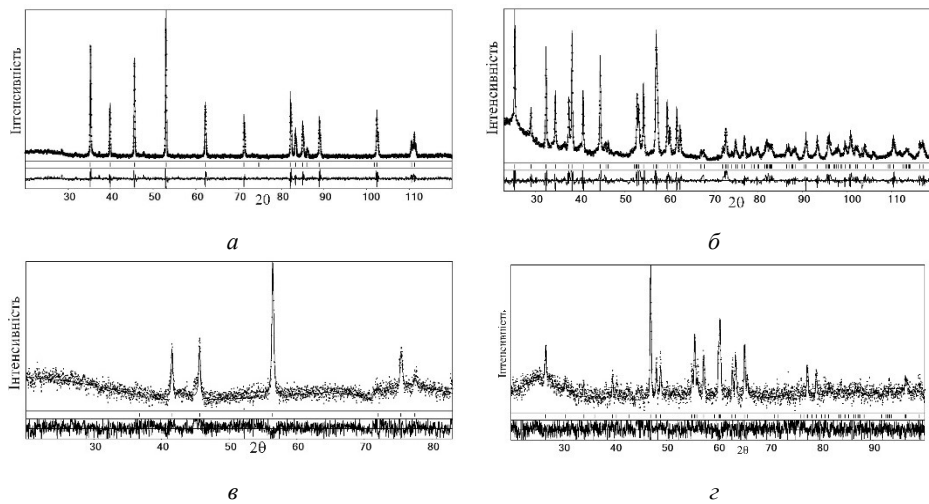


Рис. 2. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми сполук ТаP за 1 070 K (а) і ТаP₂ за 870 K (б), VP за 1 070 K (в) і VP₂ за 870 K (г) (Fe K_α)

Fig. 2. Observed, calculated profiles and difference X-ray diffraction patterns for the compounds TaP at 1 070 K (a), TaP₂ at 870 K (b); VP at 1 070 K (c) and VP₂ at 870 K (d) (Fe K)

Умови уточнення та кристалографічні характеристики фаз
TaP за 1 070 К, TaP₂ за 870 К, VP за 1 070 К, VP₂ за 870 К

Таблиця 1

Experimental details and crystallographic data for phases
TaP at 1 070 K, TaP₂ at 870 K; VP at 1 070 K and VP₂ at 870 K

Table 1

Склад фази	TaP	TaP ₂	VP	VP ₂
СТ	NbAs	OsGe ₂	NiAs	OsGe ₂
ПГ, Z	<i>I4₁md</i> , 4	<i>C2/m</i> , 4	<i>P6₃/mmc</i> , 2	<i>C2/m</i> , 4
Періоди ґратки				
<i>a</i> , Å	3,3174(1)	8,8584(3)	3,175(3)	8,457(2)
<i>b</i> , Å		3,2662(2)		3,1038(6)
<i>c</i> , Å	11,3342(7)	7,4855(3)	6,203(4)	7,165(1)
β , °		119,307(2)		119,274(5)
Розрах. густина, г/см ³	12,235(2)	8,340(1)	5,02(2)	4,570(3)
<i>V</i> , Å ³	124,73(1)	188,86(3)	54,2(2)	164,07(9)
Дифрактометр	ДРОН-2М, FeK α , $\lambda=1,93728$ Å			
Спосіб уточнення	повнопрофільний			
Текстура в напрямі	[1 0 0] 1,1(1)	[0 1 0] 1,28(4)	–	–
Коеф. поглинання, 1/см	3378,07	2170,56	1662,40	1279,66
2 θ max	111,16	120,05	80,25	100,00
(sin θ / λ) max	0,426	0,447	0,333	0,395
<i>R_i</i>	0,042	0,067	0,070	0,131
<i>R_p</i>	0,170	0,254	0,265	0,251

У зразках з високим вмістом Фосфору за 1 070 К утворюється сполука, дифрактограма якої подібна до дифрактограм вищих фосфідів у системах Ta–(Cr, Ti)–P, які мають моноклінну структуру типу OsGe₂.

Кристалічну структуру цього вищого фосфіду уточнено за однофазовим зразком складу Ta₂₉V₅P₆₆. Умови уточнення структури та кристалохімічні характеристики нової сполуки наведені в табл. 3, а координати атомів у табл. 4 (рис. 3). Атоми металу в структурі Ta_{0,95(3)}V_{0,05(3)}P₂ утворюють статистичну суміш Ta/V. Як і в сполуках Ta_{0,92(2)}Cr_{0,08(2)}P₂, Ta_{0,93(3)}Ti_{0,07(3)}P₂, вміст домішки V у досліджуваній фазі дуже незначний (0,02 мол. частки). Склад нового вищого фосфіду можна зобразити формулою Ta_{1-x}V_xP₂ ($x = 0,05$). Слідова домішка V є чинником стабілізації фосфіду TaP₂ за 1 070 К.

Враховуючи те, що бінарні сполуки TaP₂ і VP₂ є ізоструктурними (СТ OsGe₂), ми припустили можливість утворення твердого розчину заміщення між фазами Ta_{0,95(3)}V_{0,05(3)}P₂ і VP₂ (останній за температури 1 070 К не існує). Для цього дослідили трикомпонентні зразки поблизу складу VP₂. Зразок складу Ta₂₀V₁₀P₆₀ містить три фази: Ta_{0,95(3)}V_{0,05(3)}P₂ + TaP + VP. Зразки складу Ta₆V₃₀P₆₄ і Ta₁₇V₁₇P₆₇ за температури 870 К містять фази: Ta_{0,95(3)}V_{0,05(3)}P₂ + VP₂. Отож, твердий розчин заміщення між ізоструктурними TaP₂ і VP₂ за 870 К не утворюється.

Таблиця 2

Координати й ізотропні теплові параметри атомів у структурах сполук
TaP (за 1 070 К) і TaP₂ (за 870 К), VP (за 1 070 К) і VP₂ (за 870 К)

Table 2

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for the phosphides
TaP (at 1070 K) and TaP₂ (at 870 K)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо.}}, \text{\AA}^2$
TaP					
Ta	4a	0	0	0,0035(12)	3,28(2)
P	4a	0	0	0,4140(12)	3,06(2)
TaP ₂					
Ta	4i	0,1599(6)	0	0,1979(6)	3,4(1)
P1	4i	0,410(3)	0	0,121(2)	2,3(4)
P2	4i	0,866(3)	0	0,469(4)	4,3(5)
VP					
V	2a	0	0	0	2,3(1)
P	2c	1/3	2/3	1/4	2,0(1)
VP ₂					
V	4i	0,8426(13)	0	0,302(2)	0,7(5)
P1	4i	0,605(3)	0	0,406(3)	1,2(6)
P2	4i	0,138(2)	0	0,028(3)	0,9(7)

Таблиця 3

Умови уточнення та кристалографічні характеристики Ta_{1-x}V_xP₂

Table 3

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for the phase Ta_{1-x}V_xP₂

Склад фази	Ta _{0,95(3)} V _{0,05(3)} P ₂
Склад зразка	Ta ₂₉ V ₅ P ₆₆
СТ	OsGe ₂
ПГ, Z	C2/m, 3
Періоди ґратки, \AA	$a=8,8602(4), b=3,2666(2), c=7,4867(4), \beta=119,309(2)^\circ$
$V, \text{\AA}^3$	188,95(4)
Розрах. густина, г/см ³	8,296(2)
Дифрактометр	ДРОН-3М, CuK α , $\lambda = 1.54185 \text{\AA}$
Спосіб уточнення	повнопрофільний
Текстура в напрямку	[1 0 0] 0,90(3)
Коеф. поглинання, 1/см	1183,39
$2\theta_{\text{max}}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	89,45 0,456
R_I, R_P	0,038, 0,140

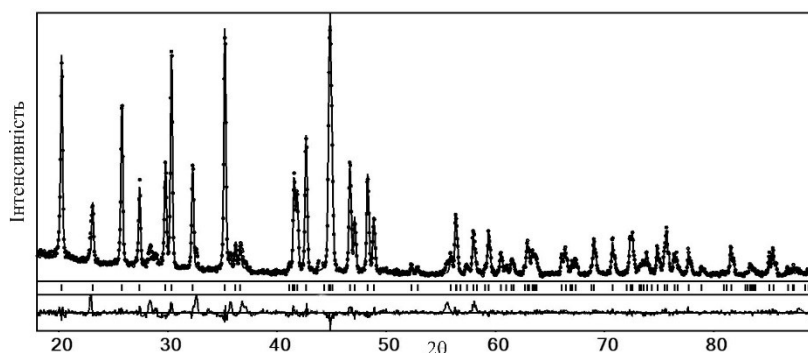
Таблиця 4

Координати й ізотропні теплові параметри атомів у структурі фази $\text{Ta}_{0,95(3)}\text{V}_{0,05(3)}\text{P}_2$

Table 4

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters of atoms for the phase $\text{Ta}_{0,95(3)}\text{V}_{0,05(3)}\text{P}_2$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо.}}, \text{Å}^2$
0,95(3) Ta + 0,05(3) V	4i	0,1611(4)	0	0,2003(5)	1,43(8)
P1	4i	0,408(2)	0	0,104(2)	2,4(4)
P2	4i	0,134(2)	0	0,527(2)	1,5(3)

Рис.3. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма сполуки $\text{Ta}_{0,95(3)}\text{V}_{0,05(3)}\text{P}_2$ ($\text{Cu } K\alpha$).Fig.3. Observed, calculated profiles and difference X-ray diffraction patterns for the phase $\text{Ta}_{0,95(3)}\text{V}_{0,05(3)}\text{P}_2$ ($\text{Cu } K\alpha$).

За характером фазових рівноваг система Ta–V–P відрізняється від системи Nb–V–P [2], оскільки в ній у області високого вмісту фосфору утворюється тернарний фосфід $\text{Ta}_{1-x}\text{V}_x\text{P}_2$ зі структурою типу OsGe_2 , якого у системі з ніобієм немає. Водночас помітна подібність із системою Ta–Cr–P [3] як за існуванням вищого фосфіду $\text{Ta}_{1-x}\text{M}'_x\text{P}_2$, так і фази зі структурою типу TiNiSi (у системі з хромом це індивідуальна сполука, а в системі з ванадієм – склад твердого розчину заміщення). За утворенням вищого фосфіду $\text{Ta}_{1-x}\text{M}'_x\text{P}_2$ досліджена нами система також подібна до системи з титаном. Якщо стабілізація TaP_2 за температури 1 070 K відбувається завдяки домішці 0,01–0,05 мол. частки перехідного металу, то аналогічні фази мають утворюватись і в інших потрійних системах Ta–M'–P.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lomnytska Ya., Dzhigirey T. The interaction of components in the Ta–V–P system at 1 070 K // Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim. 2015. Vol. 56, Pt. 1. P. 32–39 (in Ukrainian).
2. Lomnytska Ya. F., Zakharets L. I., Kondratyuk G. D. Interaction of niobium and phosphorus with vanadium or chromium // Neorg. Mat. 1988. Vol. 24, No. 4. P. 610–614 (in Russian).

3. *Lomnytska Ya., Babizhetskyy V., Oliynyk A., Toma O., Dzevenko M., Mar A.* Interaction of tantalum, chromium and phosphorus at 1070 K: Phase diagram and structural chemistry // *J. Solid State Chem.* 2016. No. 235. P. 50–57 (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.010>).
4. *Lomnytska Ya., Dzevenko M., Babizhetskyy V., Toma O., Smolyak O., Gordon E.E., Whangbo M.-H., Köhler J.* Interaction of tantalum, titanium and phosphorus at 1070 K: Phase diagram and structural chemistry // *J. Alloys Comp.* 2018. No. 732. P. 777–783 (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.247>).
5. *Aksel'rud L. G., Grin Yu. N., Pecharsky V. K., Zavalij P. Yu.* CSD 97-Universal Program Package for Single Crystal and Powder Data Treatment. Version № 7. 1997.
6. *Rodriguez-Carvajal J.* Program FullProf 2000 (Version 2.80 – Jul 2004 – LLB IRC).
7. *Masciocchi N.* The Contribution of Powder Diffraction Methods to Structural Crystallography: Rietveld and Ab-initio Techniques // *Rigaku J.* 1997. Vol. 14. No. 2. P. 9–16 (DOI:10.1039/a704671e).
8. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition. Crystallographic Data for Intermetallic Phases / P.Villars // Metals Park. OH44073. 1997. Vol. 1,2. 2888 p.
9. *Hulliger F.* New representatives of the NbAs₂ and ZrAs₂ structures // *Nature.* 1964. Vol. 204, No. 4960. P. 775 (DOI:10.1038/204775a0).
10. *Jeitschko W., Donohue P. C., Johnson V.* High-pressure phases with ordered defect PbFCl type structures in the systems V–P and Nb–P // *Acta Cryst. B.* 1976. Vol. 32. P. 1499–1505.
11. *Goelin M., Carlsson B., Rundqvist S.* Refinement and crystal structure of VP₂ // *Acta Chem. Scand. A.* 1975. Vol. 29. P. 706–708.
12. *Jeitschko W., Floerke U., Scholz U. D.* Ambient pressure synthesis, properties, and structure refinements of VP₄ and CoP₂ // *J. Solid State Chem.* 1984. Vol. 52. P. 320–326.
13. *Fjellvag H., Kjekshus A.* Structural properties of VP_{1-x}As_x; x=0-1 // *Monatsh. Chem.* 1986. Bd. 117. S. 773–781.

SUMMARY

Yaroslava LOMNYTSKA, Mariya DZEVENKO, Anastasiya KUSHNIR

THE INTERACTION OF TANTAL AND VANADIUM WITH HIGH CONTENT OF PHOSPHORUS

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiy Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
email: yalomnytska@gmail.com*

Interaction of the components in Ta–V–P system was investigated by X-ray methods and isothermal section of phase diagrams were constructed at 1070 K in the region up to 67 at. % P. The part of the system (50–67 at. % P) was additionally investigated at 870 K. Samples for the investigations were prepared from mixtures of tantalum, vanadium and phosphorus powders, each of purity greater than 99.9%. The mixtures were pressed into pellets and sintered at 1070 K. The samples were annealed at 1070 K during 800 hours.

The new ternary phosphide was found in the region of high phosphorus content. The composition of compound can be described by the formula Ta_{0.95(3)}V_{0.05(3)}P₂. The crystal structure has been determined from X-ray powder data: structure type OsGe₂, space group *C2/m*, lattice parameters *a*=8.8602(4), *b*=3.2666(2), *c*=7.4867(4) Å, *β*=119.309(2)°; residual factors *R*₁ = 0.038, *R*_p = 0.140. The atoms of tantalum and vanadium form mixture in the structure of this compound, however, the content of V is rather small similar to the isotypical compounds Ta_{0.92(2)}Cr_{0.08(2)}P₂ and Ta_{0.93(3)}Ti_{0.07(3)}P₂. It looks like that such small addition of vanadium stabilizes the quasi binary phase TaP₂. The ternary compounds with this structure type form in Ta-*M*-P (*M* - transition 3*d* metals and Zr and Mo) ternary systems as well.

The additional investigation of existence of biphosphides TaP₂ and VP₂, both with OsGe₂-type, was performed. These binary phosphides were found in samples which have been annealed at 870 K, and not found in the samples annealed at 1070 K. The phase analyses of samples annealed at 1070 K show the presence of

monophosphides TaP and VP and P. Therefore, it can be argued that the biphosphides TaP₂ and VP₂ exist up to ~900 K. The exact value of the temperature of TaP₂ VP₂ compounds decomposition was not determined.

The character of component interaction in the ternary Ta–V–P system is rather similar to the other related ternary system Ti–M–P (*M* – 3*d*-metal). The common feature of all these systems is the existence of ternary compound with composition TiMP and the ternary phosphides Ta_{1-x}M_xP₂ with high phosphorus content.

Keywords: ternary phosphides, crystal structure, phase equilibria, X-ray methods of analysis.

Стаття надійшла 19.03.2019.
Після доопрацювання : 22.06.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.